

SÉRIE A, N° 870

N° D'ORDRE :

1684

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. R. CORNUBERT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALLYLCYCLOHEXANONES
ET DES MÉTHYLALLYLCYCLOHEXANONES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *2* Juin 1921 devant la Commission d'examen

MM. HALLER..... *Président.*

PERRIN..... } *Examineurs.*
BLAISE }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921





Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 870

N° D'ORDRE :

1684

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. R. CORNUBERT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALLYLCYCLOHEXANONES
ET DES MÉTHYLALLYLCYCLOHEXANONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} Juin 1921 devant la Commission d'examen

MM. HALLER..... *Président.*

PERRIN..... } *Examineurs.*
BLAISE }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.....

P. PUISEUX.

Profess. honoraires.. } VÉLAIN.

BOUSSINESQ

BOUTY.....

LIPPMANN Physique.

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.

G. BONNIER..... Botanique.

KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.

GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.

HALLER..... Chimie organique.

JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

JANET..... Electrotechnique générale.

WALLERANT..... Minéralogie.

ANDOYER..... Astronomie.

PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.

HAUG..... Géologie.

H. LE CHATELIER. Chimie générale.

G. BERTRAND..... Chimie biologique.

M^{me} P. CURIE..... Physique générale.

CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)

C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.

G. URBAIN..... Chimie minérale.

EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.

MARCHIS..... Aviation.

JEAN PERRIN..... Chimie physique.

G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie compar.

Professeurs..... MATRUCHOT..... Botanique.

ABRAHAM..... Physique.

CARTAN..... Mécanique rationnelle.

Cl. GUICHARD..... Géométrie supérieure.

LEBESGUE..... Application de l'analyse à la géométrie.

LAPICQUE..... Physiologie.

GENTIL..... Géographie physique.

VESSIOT..... Calcul différentiel et calcul intégral.

COTTON..... Physique théorique et physique céleste.

DRACH..... Mathématiques générales.

C. FABRY..... Physique. —

CHARLES PÉREZ..... Zoologie, anatomie, physiol. comparée

N..... Histologie.

LEDUC..... Physique.

HEROUARD..... Zoologie.

LÉON BERTRAND..... Géologie.

RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).

LESPIEAU..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste

RABAUD..... Biologie générale.

PORTIER..... Physiologie.

BLAISE..... Chimie organique.

PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MON CHER MAITRE
M. le PROFESSEUR HALLER
MEMBRE DE L'INSTITUT

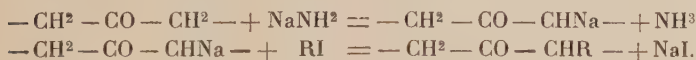
*Hommage de reconnaissance
et de respectueux dévouement*

A MA FEMME
A MES PARENTS

Témoignage d'affection

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALLYLCYCLOHEXANONES ET DES METHYLALLYLCYCLOHEXANONES

Par une longue série de recherches sur des cétones très variées, M. Haller et ses collaborateurs ont montré que maintes cétones contenant le groupe $-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^2-$ peuvent, sous l'influence de l'amidure de sodium, engendrer des dérivés sodés, et, par action subséquente des halogénures d'alcoyle, donner naissance à des cétones alcoylées autour du carbonyle dont le terme le plus élevé renferme le groupement $-\text{CR}^2-\text{CO}-\text{CR}^2-$, ces deux opérations pouvant être représentées par le système suivant d'équations :



En particulier M. Haller a montré qu'il en était ainsi avec la cyclohexanone ⁽¹⁾ et les monométhylcyclohexanones ⁽²⁾ et a obtenu des cyclanones tétralcylées autour du carbonyle.

Les présentes recherches ont eu pour but de préparer et d'étudier les dérivés allylés que peuvent ainsi engendrer la cyclohexanone et ses trois dérivés monométhylés α , β et γ . Le plan de ce travail sera le suivant :

Dans la première partie nous décrirons la préparation des

⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, 140, 127 (1905), 156, 1199 (1913).

⁽²⁾ A. HALLER, *C. R.*, 140, 127 (1905), 157, 179, 737 (1913).

allyl- et méthylallylcyclohexanones et donnerons leurs constantes physiques.

La détermination de la constitution de certaines de ces cétones fera l'objet de la deuxième partie.

Nous montrerons ensuite dans la troisième qu'il est possible, en choisissant convenablement les conditions expérimentales, de transformer le groupe carbonyle en un groupe alcool secondaire sans modifier les liaisons doubles allyliques, et de saturer les liaisons doubles sans altérer la fonction cétonique, ce qui nous conduira à des isomères normaux des menthones et, par réduction de ceux-ci, à des isomères des menthols.

Dans la quatrième partie nous traiterons des relations entre la constitution des corps ainsi obtenus et leurs constantes physiques.

Dans la cinquième enfin nous étudierons l'oxydation de l'une de nos cétones allylées.

Ce travail a été commencé en 1913 au laboratoire de M. le professeur Haller à l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles de Paris où il a été poursuivi jusqu'à l'ouverture des hostilités. Il a été ensuite repris en octobre 1919 au laboratoire de M. le professeur Haller à la Sorbonne.

Nous prions notre cher maître, M. le professeur Haller, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour les facilités sans nombre qu'il nous a accordées pour nous permettre de terminer ce travail dans le délai le plus court et pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous tenons également à remercier M. Brochet, directeur des Usines de la Société Chimique de la Grande Paroisse, qui, en 1914, étant chef des travaux à l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielle de Paris, a bien voulu nous initier à sa méthode d'hydrogénation et mettre ses appareils à notre disposition.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des allylcyclohexanones et des
méthylallylcyclohexanones.

Avant de décrire les processus d'allylation, nous allons rappeler les résultats auxquels M. Haller est arrivé en étudiant la méthylation et l'éthylation de la cyclohexanone et des méthylcyclohexanones.

M. Haller a observé que la méthylation s'accompagnait d'une réaction secondaire de condensation, d'importance variable d'une cétone à l'autre, plus forte pour la cyclohexanone que pour ses homologues monométhylés, et, en ce qui concerne ces derniers, d'autant plus élevée que le groupe méthyle est plus éloigné du carbonyle. Il a observé également que la méthylation était d'autant plus paresseuse que l'alcoylation était plus avancée, mais qu'il était néanmoins possible d'obtenir toutes les cétones méthylées dont la formation pouvait être prévue par cette méthode.

L'éthylation de ces quatre cétones a montré à M. Haller que la fixation directe du groupe éthyle sur la cyclohexanone était presque impossible mais que l'éthylation des trois monométhylcyclohexanones pouvait être réalisée et obéissait aux règles que nous venons d'indiquer pour la méthylation, avec cette différence toutefois que l'éthylation de l'une quelconque de ces cétones était plus difficile que sa méthylation.

Des essais d'allylation faits avec la β -méthylcyclohexanone active ⁽¹⁾ et avec la cyclohexanone ⁽²⁾ montrèrent enfin que cette alcoylation était au moins aussi aisée que la méthylation.

⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, 140, 127 (1905).

⁽²⁾ A. HALLER, *C. R.*, 156, 1199 (1913).

Disons de suite que l'allylation de ces cétones nous a conduit à des résultats généraux absolument identiques à ceux que nous venons d'indiquer.

La cyclohexanone et les trois monométhylcyclohexanones dont nous nous sommes servi pour réaliser les opérations que nous allons décrire, ont été préparées par oxydation au mélange chromique des cyclohexanols correspondants, obtenus eux-mêmes par hydrogénation du phénol et des crésols par la méthode de M. Brochet ⁽¹⁾, méthode dont le principe relève de celle de MM. Sabatier et Senderens, c'est-à-dire par fixation directe d'hydrogène en présence de nickel sous pression et à température moyennement élevées (à 165° et sous 15 à 20 atmosphères); les avantages de cette méthode sont : obtention d'un cyclohexanol pur, rigoureusement exempt de cyclohexanone, et possibilité d'obtention rapide de grandes quantités de matière.

L'oxydation a été effectuée de la manière suivante : le cyclohexanol, débarrassé du phénol générateur non entré en réaction par battage avec de la soude à 20 o/o, puis entraîné à la vapeur en présence de soude (les eaux d'entraînement doivent être épuisées à l'éther) est oxydé par fractions de 30 g. par la quantité correspondante de mélange chromique. A cet effet, dans un ballon de 500 cc., on introduit dans le cas d'un méthylcyclohexanol, 165 g. (147 cc.) de mélange chromique au bichromate de sodium (bichromate 2 aq. 60 g. acide sulfurique concentré 80 g. eau 270 g.) et sur ce mélange on fait couler les 30 g. de cyclohexanol; sous un robinet d'eau on agite ensuite énergiquement le contenu du ballon jusqu'à ce que le violent dégagement de chaleur qui se produit, se soit atténué (environ 5 à 7 minutes); on continue alors à agiter sans refroidir pendant quelques minutes et l'on termine en chauffant sur un bain-marie bouillant en agitant fréquemment jusqu'à verdissement complet. Les dif-

(1) A. BROCHET, *C. R.*, 158, 1351 (1914).

férentes opérations sont jointes et la cyclohexanone est entraînée à la vapeur puis rectifiée. Les eaux d'entraînement doivent également être épuisées à l'éther. On obtient ainsi la cyclohexanone correspondante avec un très bon rendement; par le bisulfite elle se prend en masse avec un très vif dégagement de chaleur.

A l'appui de ce mode opératoire nous donnerons comme exemple l'oxydation d'un échantillon de 1.170 gr. de β -méthylcyclohexanol brut. Nous en avons extrait 52 g. de métacrésol. L'épuisement à l'éther des eaux d'entraînement de ce cyclohexanol nous a permis d'en récupérer 67 g. celui des eaux d'entraînement de la cyclohexanone de retrouver 75 g. de cétone. Finalement nous avons obtenu 950 g. de cétone, soit avec un rendement de 87 o/o.

CHAPITRE PREMIER

ALLYLATION DE LA CYCLOHEXANONE

L'allylation de la cyclohexanone par l'amidure de sodium et un halogénure d'allyle permet d'obtenir successivement les quatre dérivés dont la préparation peut être envisagée par cette méthode.

§ 1. *Monoallylation.* — Le traitement de la cyclohexanone par l'amidure de sodium et l'iodure d'allyle (ou le bromure), effectué dans le but de ne provoquer qu'une monoallylation, ne nous a pas conduit seulement à la monoallylcyclohexanone, mais aussi et surtout à la diallylcyclohexanone.

L'opération a été effectuée par fractions de 100 g. de cyclohexanone que nous avons traitée au sein de l'éther anhydre (500 cc.) par 40 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé. Il est nécessaire de prendre une grande quantité d'éther car l'amidure engendre un précipité très abondant et, même avec ces 500 cc., le contenu du ballon se transforme en une

bouillie assez consistante. L'amidure agit à froid, la réaction est très vive. Lorsque la réaction a eu cessé, nous avons fait fait bouillir pendant 3 heures, temps au bout duquel, par agitation, il ne s'est pour ainsi dire plus dégagé d'ammoniaque. Nous avons alors ajouté peu à peu 170 g. d'iodure d'allyle sec et fraîchement distillé (ou la quantité correspondante de bromure) dilué de 2 volumes d'éther anhydre (l'allylation se produit à froid et est très énergique), puis fait bouillir pendant 2 à 3 heures. Après refroidissement, reprise par la quantité d'eau juste suffisante pour dissoudre l'iodure de sodium, séparation de la couche éthérée, épuisement de la solution d'iodure de sodium à l'éther, nous avons joint les solutions éthérées, séché au sulfate de soude, chassé l'éther et fractionné le résidu.

Le fractionnement du produit brut obtenu dans la première opération a permis d'isoler 12 g. d'une substance passant à 91-92° sous 17 mm. et une portion passant à 118-120° sous 16 mm.

L'analyse des fractions 91-92 et 118-120 a montré qu'elles représentaient respectivement la monoallyl- et la diallyl-cyclohexanone (¹).

350 g. de cyclohexanone ont été ainsi traités en quatre opérations de 100, 100, 100 et 50 g. et les portions correspondantes des différents traitements, à l'exception du premier ont été jointes. De ces 350 g. de cétone on a pu, dans les portions de tête, par le bisulfite de soude, récupérer 89 g. de cyclohexanone inaltérée. Après un nouveau traitement de cette dernière, nous avons obtenu en tout 71 g. d'un produit bouillant entre 92 et 95° sous 16 mm. dont nous avons pu isoler 20 g. d'une substance passant à 94° sous 16 mm. Le fractionnement a donné de plus 35 g. de diallyl-

(¹) Cette formation simultanée de dérivés mono- et diallylés lors de la monoallylation a déjà été observée par M. HALLER dans l'allylation de la β -méthylcyclohexanone active [*C. R.*, 140, 128 (1905)].

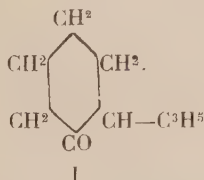
cyclohexanone de point d'ébullition 118-120° (corr.) sous 16 mm.

Finalement l'opération globale se résume ainsi :

	Eb. ¹⁶ _{corr.}	Quantité obtenue
	—	—
Monoallylcyclohexanone impure .	90-94	5.
Monoallylcyclohexanone pure . .	94	17
Mélange de mono- et de diallyl- cyclohexanones	94-118	20.
Diallylcyclohexanone pure . . .	118-120	140
Mélanges de	{	35
di- et de triallyl-		60
cyclohexanones		22
Produits de condensation au-dessus de . .	127-135	10
	135-150	80
	150°	

La réaction de condensation s'élève donc à 23 o/o.

La monoallylcyclohexanone, qui répond à la formulé I est un liquide incolore, mobile, présentant une odeur de menthone.



Analyse mat. (C⁹H¹⁴O) 0,1758, tr. H²O 0,1623 H o/o 10,26 (th. 10,14) CO² 0,5025 C o/o 77,95 (th. 78,26).

Constantes Eb. ¹⁶_{corr} 94° $d \frac{23,7}{4} = 0,9308$ d'où :

$$d \frac{23,8}{4} = 0,9307.$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{23,8}$	1,46458	1,46739	1,47443	»
R. M. trouvée. :	41,01	41,22	41,75	0,74
R. M. calc. 1 ¹ (1).	40,89	41,11	41,62	0,73
E. M	+ 0,12	+ 0,11	+ 0,13	+ 0,01

(¹) Les réfractions moléculaires ont été calculées au moyen des modules d'EISENLOHR et avec les poids atomiques C = 12,005, H = 1,008, O = 16.

Soit $d_{\frac{24.0}{4}} = 0,9305$, $n_{D,24.0}^{24.0} = 1,46730$ et $E_{\Sigma_D} = + 0,08$

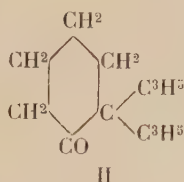
Oxime. — Cette cétone donne une oxime qui s'obtient à froid par simple agitation de la cétone (3 gr.) en milieu aqueux avec 1,8 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acétate de soude. Après cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on obtient des aiguilles fondant à 71^0 (corr.).

Analyse mat. ($C^9H^{15}ON$) 0,1966 tr. H^2O 0,1754 H o/o 9,91 (th. 9,80) CO_2 0,5109 C o/o 70,87 (th. 70,59).

De la réfraction moléculaire et du fait de la production d'une oxime, nous pouvons conclure que dans cette réaction la cyclohexanone agit sous la forme cétonique et non pas sous la forme énolique découverte par Mannich ⁽¹⁾; la réfraction moléculaire pour une forme énolique aurait dû s'élever à 42,15 ($C^9H^{14}O_2$). Nous verrons par la suite que les trois méthylcyclohexanones se comportent de la même manière.

§ 2. *Diallylation.* — La portion 94-118 provenant de la première allylation (140 g.) a été traitée au sein de l'éther (300 cc.) par 40 g. d'amidure. Celui-ci a réagi à froid très énergiquement en engendrant un dérivé sodé sensiblement soluble. Nous avons fait bouillir pendant une heure pour parfaire la sodation puis traité par 170 g. d'iodure d'allyle qui a agi à froid avec violence et enfin fait bouillir pendant 3 à 4 heures. Par fractionnement sous 15 mm. nous avons isolé une certaine quantité de cétone diallylée (60 g.) qui a été jointe à celle obtenue lors de la première allylation, et l'ensemble a fourni, par un nouveau fractionnement sous 15 mm., 75 g. d'un produit passant à 117-119⁰. Cette portion représente une diallylcyclohexanone.

(1) MANNICH, *Ber.*, 39, 1594 (1906), 41, 564 (1908).



Analyse mat. ($C^{12}H^{18}O$) 0,1780; tr. 0,1625 H 0/o 10,14 (th. 10,10) CO^2 0,5260 C 0/o 80,59 (th. 80,90).

Elle semble surtout être constituée par la cétone dissymétrique de formule II ainsi que nous le verrons plus loin. C'est un liquide mobile, incolore, à odeur de menthone mais cette ressemblance est moins nette que pour le dérivé monoallylé. Ses constantes sont :

$$Eb_{corr.}^{15} \quad 118-120^0, \quad d \frac{23,85}{4} = 0,9406, \text{ d'où : } d \frac{23,95}{4} = 0,9405$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{23,95}$	1,48182	1,48473	1,49252	"
R. M. trouvée . . .	54,00	54,27	55,02	1,02
R. M. calc. pour $2\frac{1}{2}$. .	54,18	54,49	55,24	1,06
E. M	— 0,18	— 0,22	— 0,22	— 0,04

$$\text{soit } d \frac{24,0}{4} = 0,9405, \quad n_D^{24,0} = 1,48473 \text{ et } ES_D = - 0,12,$$

Oxime. — Cette cétone donne également une oxime, mais on ne l'obtient plus à froid par simple agitation en milieu aqueux; il faut chauffer pendant 10 heures en opérant en milieu alcoolique. On obtient ainsi des cristaux qui, après cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, fondent à 77^0 (corr.).

Analyse mat. ($C^{12}H^{19}ON$) 0,1874 tr. H^2O 0,1680 H 0/o 9,96 (th. 9,84) CO^2 0,5132 C 0/o 74,69 (th. 74,61).

§ 3. *Triallylation.* — Pour préparer la triallylcyclohexanone nous sommes parti d'un mélange de mono-, di- et triallylcyclohexanones provenant des opérations précédentes mais contenant surtout du dérivé diallylé.

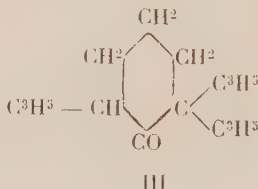
Le mélange des cétones (135 g.) a été traité par 30 g. d'amidure (cette quantité a été calculée en supposant que l'on avait affaire à de la diallylcyclohexanone pure), puis par 135 g. d'iodure d'allyle. L'amidure a réagi très violemment à froid en engendrant un dérivé sodé soluble dans l'éther. Nous avons alors fait bouillir pendant 2 heures. L'iodure a réagi à froid ; néanmoins, pour parfaire l'allylation, nous avons porté à l'ébullition pendant 3 heures. Après fractionnement sous 15 mm., nous avons trouvé :

42 g. passant de 115 à 145° et représentant un mélange de di- et de triallylcyclohexanones ;

25 g. de point d'ébullition 145-146° (triallylcyclohexanone) ;

45 g. passant de 146 à 167° (A), surtout de 146 à 154°, représentant un mélange de tri- et de tétriallylcyclohexanones.

L'analyse de la portion 145-146 a montré qu'elle représentait la triallylcyclohexanone.



Analyse mat. ($C^{12}H^{22}O$) 0,1623, tr. H_2O 0,1489 H 0/0 10,19 (th. 10,09) CO_2 0,4916 C 0/0 82,60 (th. 82,56).

Il ne peut s'élever aucun doute sur sa formule qui est celle que représente le schéma III. C'est un liquide incolore, mobile, ne présentant plus du tout l'odeur de la menthone, mais une odeur peu agréable que nous n'avons pu définir.

Constantes. — Eb._{corr.}¹⁵ 147-148° $d_{\frac{23,3}{4}} = 0,9336$

d'où : $d_{\frac{23,5}{4}} = 0,9334.$

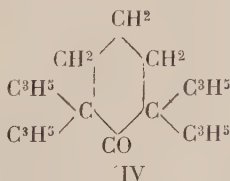
	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{23,5}$	1,48826	1,49137	1,49955	»
R. M. trouvée . . .	67,40	67,76	68,72	1,32
R. M. calc. pour 3 ⁼	67,47	67,88	68,82	1,35
E. M.	— 0,07	— 0,12	— 0,10	— 0,03

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9330$, $n_D^{24,0} = 1,49128$ et $E\Sigma_D = - 0,05$.

Cette cétone ne nous a pas donné d'oxime ni par une ébullition de 15 heures en milieu alcoolique ni sous l'influence du sel de Crismer.

§ 4. *Tétrallylation*. — Pour préparer la tétrallylcyclohexanone nous avons utilisé, d'une part, la portion A (45 g.) isolée lors de la triallylation, et d'autre part des mélanges de di- et de triallylcyclohexanones provenant des purifications précédentes (75 g.)

Pour la portion A l'amidure ne réagit plus à froid, mais seulement à l'ébullition de l'éther; nous avons fait bouillir pendant 3 heures, ajouté l'iodure (39 g.) qui n'a réagi également qu'à l'ébullition, puis fait bouillir pendant 6 heures. Les quantités d'amidure (9 g.) et d'iodure (39 g.) ont été calculées comme si le mélange de cétones représentait-la triallylcyclohexanone pure. Nous savons, en effet, par les recherches de M. Haller qu'on peut impunément, *au sein de l'éther*, mettre un excès d'amidure en présence de la tétrallylcyclohexanone existant déjà dans le mélange mis en œuvre, sans craindre une ouverture du noyau ou une réaction quelconque. Nous avons ainsi obtenu 40 g. d'un liquide que l'analyse a montré être le corps que nous cherchions.



Analyse mat. ($C^{18}H^{26}O$) 0,2117 tr. H^2O 0,1948 H 0/0 10,22 (th. 10,07) CO^2 0,6502 C 0/0 83,76 (th. 83,72).

Cette cétone que représente la formule IV, possède les constantes suivantes⁽¹⁾ :

$$Eb_{corr.}^{14} \text{ 169-170}^0, d \frac{23,5}{4} = 0,9456, \text{ d'où : } d \frac{23,8}{4} = 0,9453.$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{23,8}$	1,49831	1,50189	1,51045	»
R. M. trouvée . . .	80,14	80,62	81,78	1,64
R. M. calc. pour 4 ⁻	80,77	81,27	82,42	1,65
E. M.	- 0,63	- 0,65	- 0,64	- 0,01

$$\text{soit } d \frac{24,0}{4} = 0,9452, n_D^{24} = 1,50180 \text{ et } E\Sigma_D = - 0,25.$$

C'est un liquide légèrement visqueux, d'odeur particulière très analogue à celle de la triallylcyclohexanone. Cette cétone ne nous a également pas donné d'oxime.

CHAPITRE II

ALLYLATION DE L' α -MÉTHYLCYCLOHEXANONE

La présence du groupe CH^3 en position α par rapport au carbonyle permet de préparer des quantités importantes de dérivé monoallylé.

§ 1. *Monoallylation*. — Le mode opératoire employé a été tout à fait identique à celui décrit précédemment pour la

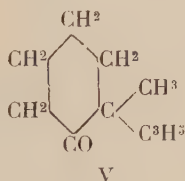
(¹) Ce corps a déjà été décrit par M. HALLER [*C. R.*, 156, 1202 (1913)] qui lui a donné les constantes suivantes : Eb_{18} : 170-171° et

$d \frac{17}{17} = 0,9490.$

cyclohexanone; nous ne donnerons par suite aucun détail. 500 g. d' α -méthylcyclohexanone ont ainsi fourni :

	Eb. ¹⁴ _{corr.}	Quantité obtenue
α -méthylcyclohexanone inal- térée extraite par le bisulfite . . }	57-58°	40 g.
α -méthylcyclohexanone mono- allylée contenant une trace d' α - méthylcyclohexanone que le bisulfite n'a pu éliminer. . . }	88-96°	150 g.
α -méthylcyclohexanone pure.	96-97°	250 g.
Mélange d' α -méthylallylcyclo- hexanone et de petites quantités d' α -méthylallylcyclohexanone. }	97-130°	135 g.
Produits de condensation au- dessus de }	130°	9 g.

La réaction de condensation s'élève donc à 2 o/o environ ; l' α -méthylallylcyclohexanone *pure* s'obtient avec un rendement de 37 o/o. Cette cétone est surtout constituée par la substance de formule V ainsi que nous le verrons plus loin.



Analyse mat. (C¹⁰H¹⁶O) 0,1994, tr. H²O 0,1916 H o/o 10,67 (th. 10,52) CO² 0,5741 C o/o 78,52 (th. 78,94).

C'est un liquide incolore, mobile, assez volatil, dont l'odeur douce rappelle celle de la menthone, mais est plus camphrée.

Constantes. — Eb.¹⁴_{corr.} 96-97°, $d \frac{24,2}{4} = 0,9266$,

d'où : $d \frac{24,4}{4} = 0,9264$.

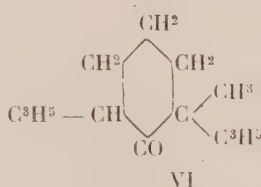
	α	D	β	$\beta-\alpha$
	—	—	—	—
$n_{24,4}$	1,46576	1,46848	1,47551	» »
R. M. trouvée . . .	45,47	45,69	46,28	0,81
R. M. calc. pour 1 =	45,48	45,72	46,29	0,81
E. M.	— 0,01	— 0,03	— 0,01	0,00

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9268$, $n_D^{24} = 1,46866$ et $E\Sigma_D = -0,02$.

Oxime. — A froid, en agitant en solution aqueuse, nous n'avons pas eu de réaction. Par contre, en opérant en milieu alcoolique, en chauffant pendant 10 heures, nous avons eu, par traitement final par l'eau, un liquide qui s'est pris spontanément au bout de quelques jours. Nous avons voulu le faire cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, mais cette oxime y est si soluble qu'après évaporation du solvant, il y a eu prise en masse. Par cristallisation dans un mélange d'éther et d'alcool nous avons obtenu des cristaux, d'ailleurs microscopiques, fondant à 49° (corr.).

Analyse mat. ($C^{10}H^{17}ON$) 0,1887 tr. H^2O 0,1736 H 0/0 10,22 (th. 10,18) CO^2 0,4992 C 0/0 72,16 (th. 71,85).

§ 2. *Diallylation.* — Les résidus provenant de la préparation de l' α -méthylallylcyclohexanone (320 g.), traités par l'amidure de sodium et l'iodure d'allyle, nous ont fourni des produits supérieurs d'allylation. Le fractionnement sous 15 mm. a donné 38 g. de matière passant à 124-125°. Il y a eu simultanément formation d'une quantité importante de cétone triallylée.



Analyse de la portion 124-125 mat. ($C^{13}H^{20}O$) 0,1785 tr.

H²O 0,1693 H 0/o 10,53 (th. 10,42) CO² 0,5315 C 0/o 81,20 (th. 81,25).

Ce corps est un liquide incolore, mobile, d'odeur anisée. Ses constantes sont :

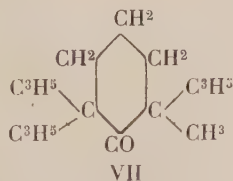
Eb.¹⁵_{corr.} 125-126°, $d \frac{24,05}{4} = 0,9229$, d'où : $d \frac{24,3}{4} = 0,9227$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,3}$	1,47599	1,47889	1,48649	»
R. M. trouvée . . .	58,76	59,07	59,86	1,10
R. M. calc. pour 2 $\overline{\text{I}}$. . .	58,78	59,11	59,89	1,11
E. M.	— 0,02	— 0,04	— 0,03	— 0,01

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9230$, $n_D^{24} = 1,47902$ et $E\Sigma_D = - 0,02$.

D'après la formule que nous avons été amené à accorder au dérivé monoallylé, cette diallylcétone est surtout constituée par le corps de formule VI. Cette cétone ne nous a pas donné d'oxime ni en faisant bouillir en milieu alcoolique, ni en utilisant le sel de Crismer.

§ 3. *Triallylation*. — Une ultime allylation nous a conduit à l' $\alpha\alpha$ -méthylallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallylcyclohexanone de formule VII. Les résidus provenant de la préparation précédente (250 g.) nous ont donné 25 g. de matière passant de 130 à 148° sous 15 mm. et 255 g. de cétone triallylée pure de point d'ébullition 148°.



Analyse mat. (C¹⁶H²⁴O) 0,1999 tr. H²O 0,1870 H 0/o 10,39 (th. 10,34) CO² 0,6060 C 0/o 82,63 (th. 82,75).

C'est un liquide incolore, un peu visqueux, d'odeur à peine perceptible, dont les constantes sont :

$$^{\circ} \text{Eb.}_{\text{corr.}}^{15} 150^{\circ}, d \frac{23,95}{4} = 0,9312, \text{ d'où } d \frac{24,05}{4} = 0,9311.$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,05}$	1,48808	1,49128	1,49926	»
R.M. trouvée . . .	71,86	72,26	73,26	1,40
R.M. calc. pour 31 [°] . . .	72,07	72,50	73,49	1,42
E.M.	- 0,21	- 0,24	- 0,23	- 0,02

$$\text{soit } d \frac{24,0}{4} = 0,9311, n_D^{24} = 1,49126 \text{ et } E\S_D = - 0,10.$$

Cette cétone ne nous a pas fourni d'oxime.

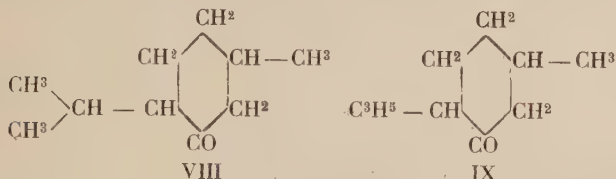
CHAPITRE III

ALLYLATION DE LA β -MÉTHYLCYCLOHEXANONE

La β -méthylcyclohexanone, tout comme son isomère α , nous a très aisément donné des dérivés allylés. Nous n'insisterons pas sur la vivacité d'action de l'amidure ou du bromure d'allyle, sur la formation de précipités, etc.; tout ce qui a été dit à propos de l'allylation de la cyclohexanone pourrait être répété tant pour la β -méthyl- que pour la γ -méthylcyclohexanone.

§ 1. *Monoallylation*. — 400 g. de β -méthylcyclohexanone, traités par fractions de 100 g., nous ont fourni 87 g. d'une cétone passant à 100-103° sous 15 mm. et 63 gr. d'une autre cétone bouillant à 129-130° sous la même pression, que l'analyse a montré être respectivement une β -méthylallyl- et une β -méthyldiallylcyclohexanone. Le dérivé monoallylé se forme donc avec un rendement de 16 o/o. Le traitement par le bisulfite a permis de récupérer 45 g. de β -méthylcyclo-

hexanone inaltérée (Eb.¹⁶_{corr.} 60°). Nous avons recueilli 30 g. de produits de condensation.



Analyse de la portion 100-103° mat. (C¹⁰H¹⁶O) 0,1805 tr.
H²O 0,1720 H 0/o 10,58 (th. 10,54) CO² 0,5211 C 0/o 78,73
(th. 78,94).

Nous avons admis, par analogie avec l'isopropylation de la β-méthylcyclohexanone active réalisée par MM. Haller et Martine ⁽¹⁾, alcoylation qui a conduit à la menthone naturelle (VIII), que l'alcoylation s'était effectuée d'une façon identique et par conséquent que la cétone ainsi obtenue répondait à la formule IX. Nous reviendrons sur ce point dans la deuxième partie.

Constantes. — Eb.¹⁵_{corr.} 100-103°, $d \frac{24,1}{4} = 0,9125$,

d'où : $d \frac{24,8}{4} = 0,9119$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,8}$	1,45871	1,46142	1,46820	»
R. M. trouvée . . .	45,60	45,83	46,41	0,81
R. M. calc pour 1 =	45,48	45,72	46,29	0,81
E. M.	+ 0,12	+ 0,11	+ 0,12	± 0,00

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9126$, $n_D^{24} = 1,46177$ et $E\Sigma_D = + 0,07$.

C'est un liquide incolore, mobile, dont l'odeur est forte et rappelle, mais peu agréablement celle de la menthe ⁽²⁾.

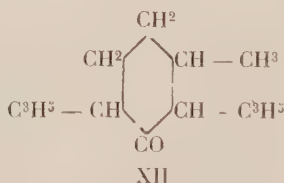
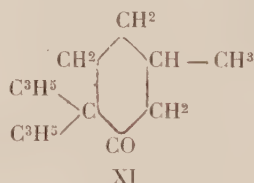
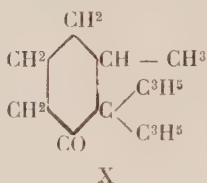
⁽¹⁾ A. HALLER et MARTINE, *C. R.*, 140, 130 (1905).

⁽²⁾ L'isomère actif a été obtenu par M. HALLER par la même méthode : Eb.₁₈ : 98-99°, $d \frac{15}{4} = 0,9233$ [*C. R.*, 140, 127 (1905)]. M. HALLER

Oxime. — En opérant en milieu alcoolique, en faisant bouillir pendant quelques heures, nous avons obtenu des cristaux qui, après recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, présentaient un point de fusion peu net compris entre 80 et 86°, fines aiguilles dont l'analyse a donné les nombres suivants :

Mat. ($C^{10}H^{17}ON$) 0,1715 tr. H^2O 0,1575 H 0/o 10,20 (th. 10,18) CO^2 0,4531 C 0/o 72,05 (th. 71,85).

§ 2. *Diallylation.* — Dès la première allylation nous avons obtenu un dérivé diallylé : 63 g. à partir de 400 g. de cétone. Nous verrons plus loin que cette diallylcétone semble ne contenir qu'une faible quantité de l'un des deux dérivés dissymétriques de formules X ou XI sans qu'il ait été possible de montrer dans quelles proportions peut exister le dérivé symétrique XII.



le décrit comme ayant une odeur ne rappelant que faiblement celle de la menthone.

M. WALLACH a préparé la cétone de formule IX qu'il a obtenue à partir de la β -méthylcyclohexanone par transformation en méthylcyclohexanoneoxalate d'éthyle, allylation et élimination du groupe oxalique. Il n'en a pas donné les constantes mais seulement les points de fusion de l'oxime et de la semicarbazone qui, d'après cet auteur, sont respectivement 99-100° (sans netteté) et 125-128° [*Lieb. Ann.*, 414, 195-233 (1917)].

Analyse mat. 0,2140 (C¹³H²⁰O) tr. H²O 0,2022 H 0/0 10,50 (th. 10,42) CO² 0,6380 C 0/0 81,30 (th. 81,25).

C'est un liquide incolore, mobile, dont l'odeur, faible, rappelle un peu celle de la menthe.

Constantes. — Eb._{corr.}¹⁷ 129-130° $d \frac{24,2}{4} = 0,9230$

d'où $d \frac{24,7}{4} = 0,9228$ ⁽¹⁾

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,7}$	1,47648	1,47938	1,48698	»
R. M. trouvée	58,80	59,11	59,91	1,11
R. M. calc. pour 2 ⁼ . .	58,78	59,11	59,89	1,11
E. M.	+ 0,02	± 0,00	+ 0,02	± 0,00

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9235$, $n_D^{24} = 1,47969$ et $ES_D = 0,00$

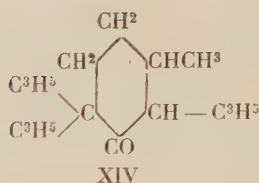
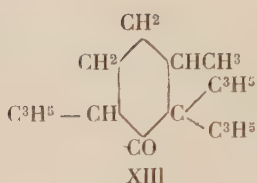
Oxime. — L'oxime a été obtenue par une ébullition de plusieurs heures en milieu alcoolique. Point de fusion : 65°. L'analyse a donné les nombres suivants :

Mat. (C¹³H²⁴ON) 0,1946 tr. H²O 0,1791 H 0/0 10,23 (th. 10,14) CO² 0,5399 C 0/0 75,66 (th. 75,36).

§ 3. *Triallylation.* — Pour atteindre le dérivé triallylé nous sommes parti de différentes portions provenant des opérations précédentes. Un fractionnement des produits ainsi obtenus a permis d'isoler 25 g. d'une cétone bouillant à 152-153° sous 16 mm.

La même cétone a été préparée par MM. KÖTZ, NUSSBAUM et TAKENS en faisant agir la potasse alcoolique sur le méthyl-1-allyl-4-cyclohexanone-3-carbonate d'éthyle-4. Ils lui assignent un point d'ébullition de 211-214° et donnent à la semicarbazone un point de fusion de 147-149° [*J. f. prakt. Chemie* (2), 90, 357-381 (1914)].

⁽¹⁾ L'isomère actif a été préparé par M. HALLER : Eb.₂₀ : 130-132°, $d \frac{15}{4} = 0,9365$ [*C. R.*, 140, 127 (1905)].



Analyse mat. ($C^{16}H^{24}O$) 0,2103 tr. H^2O 0,1970 H 0/0 10,41 (th. 10,34) CO^2 0,6363 C 0/0 82,51 (th. 82,67).

Cette cétone constitue un liquide incolore, assez mobile, dont l'odeur ne rappelle plus du tout celle de la menthe.

Constantes. — $Eb.^{16}_{corr.}$ 154.155° $d^{\frac{24,75}{4}} = 0,9282$

d'où

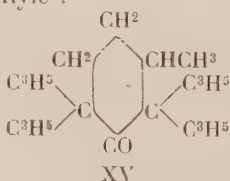
$$d^{\frac{25,2}{4}} = 0,9282$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{25,2}^D$	1,48550	1,48849	1,49649	»
R. M. trouvée	71,81	72,19	73,19	1,38
R. M. calc. pour 3 $\overline{}$.	72,07	72,50	73,49	1,42
E. M.	— 0,26	— 0,31	— 0,30	— 0,04

soit $d^{\frac{24,0}{4}} = 0,9289$, $n_D^{24} = 1,48902$ et $E\Sigma_D = - 0,13$

Cette cétone ne nous a pas donné d'oxime. L'expérience ne nous ayant pas fourni de données précises sur la constitution de la cétone diallylée, nous ne savons pas si la cétone triallylée est constituée par la substance de formule XIII ou par celle de formule XIV ou bien encore par un mélange des deux.

§ 4. *Tétrallylation.* — Une dernière allylation a conduit à la cétone répondant à la formule XV. Nous avons ainsi obtenu une portion de point d'ébullition 176-177° qui représente le dérivé tétrallylé :



Analyse mat. ($C^{19}H^{28}O$) 0,2116 tr. H^2O 0,1973 H 0,0 10,37 (th. 10,29) CO^2 0,6503 C 0,0 83,81 (th. 83,82).

C'est un liquide assez visqueux, incolore, présentant l'odeur des dérivés polyallylés précédemment décrits.

Constantes. — Eb. $_{corr.}^{16}$ 179^0 $d \frac{24,1}{4} = 0,9469$

d'où $d \frac{24,2}{2} = 0,9468$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,2}$	1,49989	1,50329	1,51185	»
R. M. trouvée . . .	84,58	85,06	86,28	1,70
R. M. cal. pour $4 $.	85,36	85,88	87,08	1,72
E. M.	— 0,78	— 0,82	— 0,80	— 0,02

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9470$, $n_D^{24} = 1,50337$ et $ES_D = - 0,30$

Cette cétone n'a pas donné d'oxime.

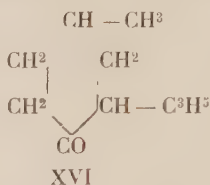
CHAPITRE IV

ALLYLATION DE LA γ -MÉTHYLLALLYLCYCLOHEXANONE

La γ -méthylcyclohexanone, bien qu'ayant une molécule symétrique par rapport au groupe carbonyle, permet la préparation du dérivé monoallylé avec un rendement assez acceptable, meilleur que dans le cas de la cyclohexanone.

§ 1. *Monoallylation.* — 500 g. de γ -méthylcyclohexanone ont fourni 114 g. de dérivé monoallylé de formule XVI et une certaine quantité de cétone diallylée (environ 45 g.). Un traitement au bisulfite a permis de récupérer 61 g. de γ -méthylcyclohexanone inaltérée. Le rendement en dérivé monoallylé s'élève donc à 16 0/0. Nous avons recueilli d'autre part 75 g. de produits de condensation, soit 16 0/0.

Cette méthylallylcyclohexanone est un liquide incolore, dont l'odeur se rapproche de celle de la menthone.



Analyse mat. ($\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$) 0,1925 tr. H_2O 0,1834 H 0/o 10,59 (th. 10,54) CO^2 0,5563 C 0/o 78,81 (th. 78,94).

Constantes. — Eb. $_{\text{corr.}}^{16}$ 105-106° $d_{\frac{24,95}{4}} = 0,9146$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
$n_{24,95}$	1,46061	1,46332	1,47018	"
R. M. trouvée . . .	45,62	45,85	46,44	0,82
R. M. calc. pour 1° .	45,48	45,72	46,29	0,81
E. M.	+ 0,14	+ 0,13	+ 0,15	+ 0,01

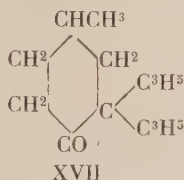
soit $d_{\frac{24,0}{4}} = 0,9155$, $n_D^{24} = 1,46376$ et $E\Sigma_D = + 0,09$

Oxime. — En opérant en milieu alcoolique à l'ébullition pendant plusieurs heures, puis en faisant cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, l'oxime s'est présentée en cristaux aciculaires fondant à 97-98° dont l'analyse a donné :

Mat. ($\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{ON}$) 0,1825 tr. H_2O 0,1702 H 0/o 10,36 (th. 10,18) CO^2 0,4840 C 0/o 72,33 (th. 71,85).

§ 2. *Diallylation.* — Il se forme du dérivé diallylé lors de la première allylation, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Les résidus de la préparation du dérivé monoallylé (218 g) ont été traités de nouveau et nous ont donné une nouvelle quantité de γ -méthyl-diallylcyclohexanone. Cette cétone brute, jointe à celle obtenue lors de la première allylation, a permis d'isoler 50 g. de cétone pure. Nous verrons

plus loin que le dérivé diallylé ainsi obtenu est surtout constitué par la cétone dissymétrique de formule XVII. C'est un liquide mobile, incolore, dont l'odeur ne rappelle que très vaguement celle de la menthone.



Analyse mat. ($\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}$) 0,1932; tr. H_2O 0,1825 H 0/o 10,50 (th. 10,42) CO_2 0,5757 C 0/o 81,27 (th. 81,25).

Constantes. — Eb. $_{\text{corr.}}^{17}$ 131-133° $d_{\frac{24,6}{4}} = 0,9249$

d'où $d_{\frac{24,9}{4}} = 0,9247$

	α	D	β	$\beta - \alpha$
$n_{24,9}$	1,47658	1,47957	1,48708	»
R. M. trouvée . . .	58,70	59,02	59,80	1,10
R. M. calc pour 2 = .	58,78	59,11	59,89	1,11
E. M	— 0,08	— 0,09	— 0,09	— 0,01

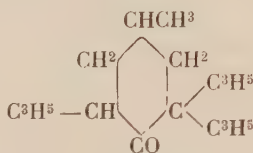
soit $d_{\frac{24,0}{4}} = 0,9255$, $n_D^{24} = 1,47995$ et $E\Sigma_D = -0,05$

Oxime. — En opérant en milieu alcoolique, après une ébullition de plusieurs heures, nous avons obtenu, par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, une oxime fondant à 73° dont l'analyse a donné les nombres suivants :

Mat. ($\text{C}^{13}\text{H}^{21}\text{ON}$) 0,1916 tr. H_2O 0,1790 H 0/o 10,38 (th. 10,14) CO_2 0,5307 C 0/o 75,54 (th. 75,36).

§ 3. *Triallylation.* — Les résidus de l'opération précédente (143 g.) ont été soumis à un nouveau traitement. Du produit de la réaction nous avons pu isoler 20 g. de cétone triallylée passant à 152-153°. Il y a eu simultanément formation d'une quantité importante de dérivé tétrallylé qui bout

à 167^0 sous 14 mm. ainsi que nous le verrons plus loin. Cette γ -méthyl-triallylcyclohexanone ne peut répondre qu'à la formule XVIII. Elle constitue un liquide assez mobile, incolore, dont l'odeur se rapproche de celle des dérivés polyallylés déjà obtenus dans les autres séries.



XVIII

Analyse mat. ($C^{16}H^{24}O$) 0,2513 tr. H^2O 0,2344 H o/o 10,36 (th. 10,34) CO^2 0,7618 C o/o 82,67 (th. 82,75).

Constantes. — Eb. $_{corr.}^{15}$ 154-155 0 $d_{\frac{24,1}{4}} = 0,9229$

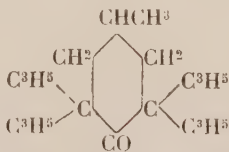
d'où $d_{\frac{24,3}{4}} = 0,9227$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,3}$	1,48414	1,48733	1,49523	»
R. M. trouvée . . .	72,04	72,44	73,44	1,40
R. M. calc. pour 3 $\frac{1}{2}$.	72,07	72,50	73,49	1,42
E. M.	— 0,03	— 0,06	— 0,05	— 0,02

soit $d_{\frac{24,0}{4}} = 0,9230$, $n_D^{24} = 1,48745$ et $E\Sigma_D = - 0,03$

Cette cétone n'a pas donné d'oxime.

§ 4. *Tétrallylation.* — Les résidus provenant de la triallylation (116 g.) ont été enfin soumis à une quatrième allylation et ont fourni 90 g. d'une substance passant à 177^0 sous 14 mm. Ce corps est la cétone répondant à la formule XIX.



XIX

Analyse mat. 0,2144 ($C^{18}H^{28}O$) tr. H_2O 0,1979 H 0/0
10,26 (th. 10,29) CO_2 0,6545 C 0/0 83,68 (th. 83,82).

Constantes. — Eb. $_{corr}^{17}$ 179° (1) $d \frac{23,6}{4} = 0,9331$

d'où $d \frac{24,1}{4} = 0,9326$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,1}$	1,49435	1,49772	1,50611	»
R. M. trouvée . . .	85,04	85,53	86,75	1,71
R. M. calc. pour 4 $\frac{1}{2}$.	85,36	85,88	87,08	1,72
E. M.	— 0,32	— 0,35	— 0,35	— 0,01

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9327$, $n_D^{24} = 1,49776$ et $ES_D = - 0,13$

Cette cétone, qui ne nous a également pas donné d'oxime, est un liquide un peu visqueux, incolore, dont l'odeur rappelle celle de son homologue inférieur.

CHAPITRE V

STABILITÉ DES ALLYLCYCLOHEXANONES

Une solution de continuité de cinq années dans l'exécution de ce travail nous a permis d'examiner la stabilité des α -allyl- et allylméthylcyclohexanones, c'est-à-dire leur tendance à la polymérisation. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant qui représente le degré de polymérisation en octobre 1920 de cétones préparées de novembre 1913 à avril 1914.

Dérivés	Cyclo- hexanone	α -méthyl- cyclo- hexanone	β -méthyl- cyclo- hexanone	γ -méthyl- cyclo- hexanone
Monoallylé. . .	traces	nulle	traces	20 0/0
Diallylé. . .	traces	nulle	nulle	45 0/0
Triallylé . .	nulle	traces	40 0/0	5 0/0
Tétrallylé . .	traces	»	60 0/0	40 0/0

(1) Et non pas à 169° sous 14 mm. comme il a été dit dans une publication antérieure.

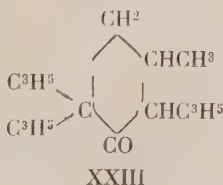
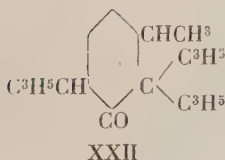
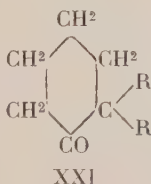
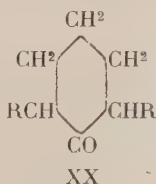
Il semble donc que les dérivés allylés de la γ -méthyl-cyclohexanone soient particulièrement sensibles à la polymérisation. Il faut ajouter qu'un deuxième échantillon d' α -diallyl-cyclohexanone a été retrouvé polymérisé pour 35 o/o et qu'un mélange de β -méthyltri- et tétrallylcyclohexanones n'était polymérisé que pour 23 o/o. Tous ces produits ayant été conservés dans les mêmes conditions et en particulier dans l'obscurité, on ne peut rechercher la cause de ces phénomènes inconstants de polymérisation dans une action extérieure.

DEUXIÈME PARTIE

Détermination de la constitution de quelques allylcyclohexanones

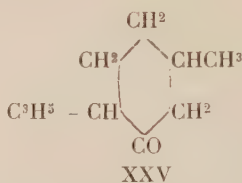
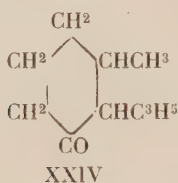
La plupart des allylcyclohexanones que nous venons de décrire ne peuvent répondre qu'à une constitution bien déterminée. Pour certaines au contraire, une détermination de constitution était nécessaire. Les cétones qui forment cette deuxième catégorie sont : l' α -méthylallylcyclohexanone, l' α -diallylcyclohexanone, la β -méthyl- α -diallylcyclohexanone, la γ -méthyl- α -diallylcyclohexanone d'une part, l' α -méthyl- α -diallylcyclohexanone, la β -méthyl- α -triallylcyclohexanone, la β -méthyl- α -allylcyclohexanone d'autre part.

Les quatre premières sont des α -dialcoylcyclohexanones. Elles peuvent répondre soit à la formule symétrique XX soit à la formule dissymétrique XXI. La détermination de leur constitution fera l'objet de cette deuxième partie. La formule de la β -méthyl- α -triallylcyclohexanone peut correspondre soit au schéma XXII, soit au schéma XXIII.

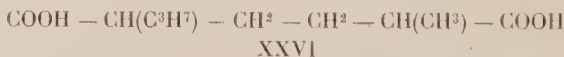


La méthode à laquelle nous nous sommes adressé pour déterminer la constitution de l'homologue inférieur diallylé ne nous a donné aucun renseignement sur la formule de cette cétone. Nous n'avons d'ailleurs pas poursuivi dans cette voie, faute de méthode permettant de retomber sur des corps déjà connus. Au contraire la constitution de l' α -méthyl- α -diallylcyclohexanone découle directement de celle de l' α -méthylallylcyclohexanone.

Quant à la β -méthyl- α -allylcyclohexanone, elle peut répondre soit à la formule XXIV soit à la formule XXV.



Nous avons admis qu'elle correspondait à la formule XXV nous appuyant, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, sur le résultat de l'isopropylation de la β -méthylcyclohexanone active ⁽¹⁾, mais nous nous proposons de déterminer ultérieurement à quelle formule cette cétone correspond exactement. La méthode consistera à oxyder par le permanganate ⁽²⁾ la combinaison benzylidénique du dérivé propylé correspondant à cette β -méthyl- α -allylcyclohexanone, corps dont nous verrons la préparation dans la troisième partie; nous obtiendrons ainsi un acide méthylpropyladipique de formule XXVI (correspondant à une cétone de formule XXV) ou de formule XXVII (correspondant à une cétone de formule XXIV).



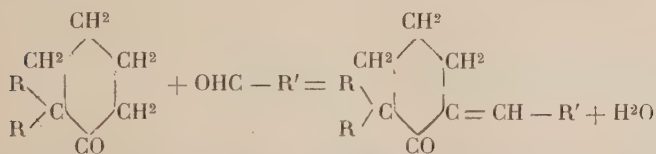
⁽¹⁾ A. HALLER et MARTINE, *C. R.*, 140, 130 (1905).

⁽²⁾ MARTINE, *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, III, 83 (1904).

L'acide ainsi obtenu sera identifié en faisant la synthèse de l'acide de formule XXVI par une méthode identique à celle employée par M. Blanc pour la synthèse de l'acide α -méthyl- δ -isopropyladipique (1).

DÉTERMINATION DE LA CONSTITUTION
DES α -DIALCOYLCYCLOHEXANONES

Nous nous sommes adressé dans ce but à la propriété dont jouissent les cétones dissymétriques du type XXI de se combiner aux aldéhydes aromatiques et en particulier à l'aldéhyde benzoïque, en donnant des combinaisons benzyliéniques :



réaction employée pour la première fois par M. Haller avec le camphre (2).

Dans une étude récente (3) nous avons été amené avec M. Haller à déterminer la constitution de deux dialcoyl-cétones du même groupe préparées par la même méthode : l' α -diméthylcyclohexanone et l' α -méthyléthylcyclohexanone et avons reconnu que ces cétones étaient surtout constituées par des molécules dissymétriques ; la réaction utilisée a d'ailleurs été celle à laquelle nous avons eu recours dans le cas présent. Cependant MM. v. Auwers et Krollpfeiffer (4) prétendent que l'aldéhyde benzoïque peut également réagir sur des cétones symétriques comme l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone. Ils déclarent avoir obtenu ainsi des produits liquides.

(1) BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 33, 905 (1905).

(2) A. HALLER, *C. R.*, 113, 2226 (1891).

(3) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 170, 700, 973 (1920).

(4) V. AUWERS et KROLLPFEIFFER, *Ber.*, 48, 1231 (1915).

mais ne semblent pas en avoir isolé de produits définis. Par contre l' α -diméthylcyclohexanone, molécule dissymétrique, leur a donné la combinaison benzylidénique solide bien cristallisée signalée pour la première fois par M. Haller ⁽¹⁾. La réaction à laquelle nous nous sommes adressé nécessite donc que nous fassions des réserves.

Le premier essai de constitution effectué a été fait avec la cétone dont nous disposions en quantité la plus grande : l' α -méthylallylcyclohexanone. Or la condensation de cette cétone avec l'aldéhyde benzoïque nous ayant donné une combinaison benzylidénique qui restait liquide, nous avons cherché, au bout de quelques mois d'abandon du produit à lui-même, si une autre aldéhyde ne nous conduirait pas à une combinaison cristallisée. Nous avons exécuté une série d'essais que nous allons décrire rapidement. Tous ont été réalisés avec l' α -méthylallylcyclohexanone, et ont été infructueux.

La première condensation avec l'aldéhyde benzoïque a été faite sous l'influence de l'éthylate de sodium. 15 g. de cétone ont fourni une portion liquide jaune de 11 g. distillant de 197 à 199 sous 11 mm. L'analyse a montré que ce corps devait représenter la benzylidèneméthylallylcyclohexanone souillée d'une impureté qui n'a pu être éliminée.

Analyses		I	II	
Matière		0,1842	0,1920	
H ² O		0,1487	0,1549	
CO ²		0,5670	0,5894	
Trouvé		Th. pour	Th. pour	
I II		C ¹⁷ H ²⁰ O	cétone init.	
H o/o	8,91	8,96	8,33	10,52
C o/o	83,94	83,71	85,00	78,94

Pensant que l'impureté pouvait être la cause de la surcristallisation et qu'elle pouvait provenir d'une action secondaire

(1) A. HALLER, *C. R.*, 157, 179 (1913).

due à l'agent de condensation employé, nous avons essayé successivement d'effectuer cette réaction sous l'influence de l'amidure de sodium puis de l'acide chlorhydrique. Le premier nous a conduit au même produit liquide jaune et le second a engendré un corps liquide visqueux très halogéné sans point d'ébullition fixe passant surtout de 240 à 250° sous 23 mm. Nous nous sommes enfin adressé au méthylate de sodium ; 5 gr. de cétone ont donné 3 g. d'un liquide jaunâtre passant à 205-208° sous 18 mm. dont l'analyse a donné :

mat. (C¹⁷H²⁰O) 0,1710 tr. H²O 0,1305 H 0/o 8,47 (th. 8,33)
CO² 0,5280 C 0/o 84,20 (th. 85,00).

Le produit obtenu était donc plus pur mais néanmoins ne donnait pas de cristaux.

Nous pouvions espérer qu'en employant des aldéhydes cristallisées au lieu d'une aldéhyde liquide, la combinaison ainsi engendrée aurait plus de chances de prendre l'état solide. Nous avons ainsi essayé successivement : 1° l'aldéhyde p-nitrobenzoïque (F. 106) qui nous a donné des paillettes jaunes fondant à 86° malheureusement avec un rendement déplorable ; 2° l'aldéhyde m-nitrobenzoïque (F. 58) qui nous a fourni un produit liquide ; 3° l'aldéhyde 3-méthyl-4-N-éthylamino-I-benzoïque (F. 71°) avec laquelle il n'y a pas eu de condensation.

Devant cette série d'insuccès nous avons cherché à réaliser une autre opération effectuée par MM. Haller et Bauer avec le camphre (1) : la condensation avec la benzophénone après sodation par l'amidure de sodium. Malheureusement il n'y a pas eu la moindre réaction ; les matières mises en œuvre ont été retrouvées intactes. Deux essais ont été faits successivement l'un au sein de l'éther l'autre au sein du toluène.

(1) A. HALLER et E. BAUER, *C. R.*, 142, 971 (1906).

Nous avons pensé enfin que la présence du groupe allyle était peut-être la cause de la surfusion persistante. A notre cétone allylée nous avons par suite substitué son produit d'hydrogénation, le dérivé propylé correspondant dont nous verrons la préparation plus loin. 7 g. de cétone, sous l'influence du méthylate de sodium ont ainsi donné un produit brut qui, fractionné sous 16 mm. a, entre autres fractions, permis d'isoler deux portions de 2 g. chacune et de points d'ébullition respectifs 199-201° et 201-204° liquides jaunes assez visqueux dont l'analyse a donné :

	Fr. 199-201 (I)	Fr. 201-204 (II)	
Matière	0,1988	0,2035	
H ² O	0,1613	0,1738	
CO ²	0,6078	0,6227	
	Trouvé		Th. pour
	I	II	C ¹⁷ H ²² O
H o/o	9,01	9,49	9,09
C o/o	83,37	83,45	84,29

Au bout de plusieurs mois ni l'une ni l'autre de ces deux fractions n'avait déposé de cristaux ; elles étaient restées en surfusion. Au point de vue du but que nous poursuivions, le résultat a donc été le même avec la cétone allylée qu'avec la cétone propylée. D'ailleurs ce phénomène de surcristallisation des combinaisons benzyldéniques est assez fréquent dans la série de la cyclohexanone. Nous l'avons observé avec l' $\alpha\alpha$ -méthyléthylcyclohexanone (¹), quelquefois avec l' $\alpha\alpha$ -diméthylcyclohexanone, et aussi avec l' α -méthylcyclohexanone dans une expérience étrangère au présent travail.

De l'ensemble de ces essais il résulte que la condensation avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence du méthylate de sodium, bien que ne donnant pas un produit cristallisé, est

(¹) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 170, 973 (1920).

la meilleure réaction à employer pour déterminer la constitution de nos quatre dialcoylcyclohexanones.

§ I. — CONDENSATION DE L' α -MÉTHYLLALLYLCYCLOHEXANONE
ET DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE

40 g. de cétone ont été mélangés à 27 g. d'aldéhyde benzoïque et au mélange nous avons ajouté une solution de 6 g. 2 de sodium dans 100 cc. d'alcool méthylique absolu. Immédiatement une coloration jaune s'est développée avec dégagement de chaleur. Au bout de deux heures il y eut sensiblement prise en masse ; au bout de 20 heures le mélange était complètement solide. Le produit ainsi obtenu a été soumis au traitement habituel pour ces sortes d'opérations. Finalement le produit brut, fractionné à deux reprises sous 15 mm., a fourni 32 g. d'un produit passant à 204-206°.

Analyse mat. ($C^{17}H^{20}O$) 0,1633 tr. H^2O 0,1249 H 0/o 8,49 (th. 8,33) CO^2 0,5024 C 0/o 83,90 (th. 85,00).

Un nouveau fractionnement sous 18 mm. a donné 28 g. d'un liquide jaune assez visqueux bouillant à 206-207°.

Analyse mat. ($C^{17}H^{20}O$) 0,1695 tr. H^2O 0,1258 H 0/o 8,25 (th. 8,33) CO^2 0,5249 C 0/o 84,45 (th. 85,00).

Le corps qui s'est formé semble donc être la benzyldène-méthylallylcyclohexanone souillée d'une impureté. Nous verrons plus loin, à propos d'une autre cétone, que cette impureté est la cause de la coloration jaune que présente le liquide obtenu. Ce produit jaune ne peut être séparé de la combinaison benzyldénique par distillation car il passe avec elle tandis que les produits de bas point d'ébullition ne l'entraînent pas et distillent parfaitement blancs. Le rendement approximatif en combinaison benzyldénique s'est élevé à 70 0/o.

Une certaine quantité de cétone avait échappé à la condensation et s'est retrouvée dans la portion de tête provenant du

fractionnement du produit brut. La cétone inaltérée en a été isolée en combinant au bisulfite de soude l'aldéhyde benzoïque non entrée en réaction qui la souille. Une nouvelle condensation a été réalisée dans les mêmes conditions; nous avons ainsi obtenu une petite quantité de combinaison benzylidénique, tandis que la majeure partie de la cétone mise en œuvre se retrouvait inaltérée. Après isolement par la méthode indiquée précédemment, une troisième condensation a été effectuée qui ne nous a donné que des traces de combinaison benzylidénique. L'opération a alors été arrêtée. L'ensemble peut se résumer ainsi :

Epuisement	I	II	III
Cétone mise en œuvre. . . .	40	»	»
Cétone récupérée	»	5	3,5
Combinaison benzylidénique.	44	1	0,5
Résidu	»	»	»
Rendement de premier jet.	70 o/o (approximatif)		
Rendement total.	72 o/o (approximatif)		

Quoi qu'il en soit, cette combinaison benzylidénique s'est présentée sous la forme d'un liquide jaune assez visqueux bouillant à 211-212° (corr.) sous 15 mm.

Nous avons essayé de transformer cette combinaison benzylidénique en un dérivé cristallisé et avons enfin réussi à obtenir des cristaux en faisant sa semicarbazone. Pour cela 1 molécule de cette combinaison a été abandonnée pendant 8 jours dans de l'alcool à 80 o/o avec 2 molécules de chlorhydrate de semicarbazide et la quantité voulue d'acétate de soude. Après le traitement habituel cette semicarbazone s'est présentée en cristaux fondant à 180° (corr.) par cristallisation dans l'alcool à 95°.

Analyse :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

	Trouvé			Th. pour	Th. pour	Th. pour
	I	II	III	semi-carbazone $C^{18}H^{23}O^2N^3$	semi-carbazido-dérivé $C^{18}H^{25}O^2N^3$	semi-carbazido semi-carbazone $C^{18}H^{28}O^2N^6$
Matière .	0,1827	0,1853	0,1612			
H ² O .	0,1215	0,1220	0,1082			
CO ² .	0,4810	0,4882	0,4237			
H o/o .	7,32	7,39	7,46	7,7	7,9	7,5
C o/o .	71,80	71,85	71,68	72,7	68,6	61,3

Dosage de l'azote

mat. 0,2223 v. 27,1 cc. h. 758 mm. t. 21⁰ tr. N o/o 13,9 th. pour semicarbazone 14,1 th. pour semicarbazidodérivé 13,3.

Pour nous assurer que nous étions bien en présence d'une semicarbazone nous avons chauffé 2 gr. du corps blanc fondant à 180⁰ avec de l'acide sulfurique à 10 o/o pendant 2 heures. Au bout de ce temps ce corps était complètement transformé en un liquide plus léger que la liqueur hydrosulfurique. Cette substance liquide a été isolé puis retransformée en semicarbazone ce qui a donné des cristaux fondant à 180⁰ (corr.) qui, mélangés à des cristaux non hydrolysés, ont donné un point de fusion de 179,5-180⁰ (corr.).

§ 2. — CONDENSATION DE L' α -DIALLYLCYCLOHEXANONE
ET DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE

Deux échantillons de diallylcyclohexanone préparés en 1914, ont été retrouvés en 1920, l'un intact, l'autre polymérisé pour 35 o/o, ainsi que nous l'avons vu précédemment. L'expérience a été faite sur un mélange comprenant 18 g. de cétone inaltérée extraite du produit partiellement polymérisé et 12 g. de l'échantillon intact. Ces 30 g. de matière ont été addition-

nés de 19 g. d'aldéhyde benzoïque et au mélange nous avons ajouté une solution de 4 g. de sodium dans 100 cc. d'alcool méthylique absolu. Dès l'introduction du méthylate, le liquide jaunit, mais la réaction se poursuit sans échauffement. Au bout de 20 heures le mélange apparaît divisé en deux couches. Après le traitement habituel nous avons obtenu 23 g. d'un liquide un peu visqueux de couleur jaune citron, passant à 231-232° (corr.) sous 18 mm., qui est la combinaison benzyldénique cherchée.

Analyse mat. ($C^{19}H^{22}O$) 0,1675 tr. H^2O 0,1277 H 0/o 8,47 (th. 8,27) CO^2 0,5242 C 0/o 85,34 (th. 85,73).

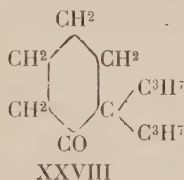
De la portion de tête du fractionnement nous avons, comme dans le premier cas, isolé une certaine quantité de cétone inaltérée et avons poursuivi l'opération comme il a été dit pour l' $\alpha\alpha$ -méthylallylcyclohexanone. L'ensemble peut être représenté comme suit :

Epuisement	I	II	III
Cétone mise en œuvre . . .	30	»	»
Cétone récupérée . . .	»	8	3
Produit de condensation . .	26	4	0,5
Résidu	»	»	»
Rendement de premier jet.	51 0/o (approximatif)		
Rendement total. . . .	61 0/o (approximatif)		

Cette combinaison benzyldénique n'ayant pas cristallisé nous avons essayé d'en faire la semicarbazone dans les mêmes conditions que dans le cas de l' $\alpha\alpha$ -méthylallylcyclohexanone. Nous n'avons ainsi obtenu qu'un produit qui n'a pas cristallisé et par suite n'avons pu identifier notre combinaison au moyen d'un corps cristallisé.

Nous aurions pu aussi hydrogéner la diallylcyclohexanone en le dérivé dipropylé correspondant et voir si la semicarbazone de cette dipropylcétone avait le même point de fusion (182°) que la semicarbazone de l' $\alpha\alpha$ -dipropylcyclohexanone XXVIII préparée tout récemment par M. Meer-

wein (1). Ne possédant pas pour la comparaison, le point de fusion de la semicarbazone du dérivé dipropylé symétrique



correspondant et sachant d'autre part que les points de fusion des semicarbazones des deux diméthylcyclohexanones sont les mêmes : *symétrique* 196-197° (2), 176-177° (3), 183-184° et 197-198° (4), *dissymétrique* 196° (5), nous n'avons pas eu recours à cette méthode.

§ 3. — CONDENSATION DE LA β -MÉTHYL- α -DIALLYLCYCLOHEXANONE
AVEC L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE

L'expérience a été faite avec une cétone préparée en 1914 et retrouvée intacte en 1920. 25 g. de cétone ont été mélangés avec 15 g. d'aldéhyde et au mélange nous avons ajouté une solution de 3 g. de sodium dans 75 cc. d'alcool méthylique absolu. Une coloration jaune s'est développée dès la réalisation du mélange. Au bout de 20 heures de contact nous avons trouvé un liquide jaune homogène. Après avoir effectué le traitement classique, il nous est resté un produit qui, fractionné sous 18 mm., a donné les portions suivantes :

	80-150°	25 g. (A)
	105-205°	4 g. (B)
	205-225°	9 g. liquide jaune un peu visqueux.
au-dessus de	225°	1 g. résidu brunâtre très visqueux.

(1) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 419, 163 (1919). Les constantes de cette cétone sont Eb.¹⁷corr. : 119-120°, $d_4^{20} = 0,9062$, $n_D^{20} = 1,46172$ d'où nous avons calculé R.M. 55,26, théorie 55,43, différence - 0,17.

(2) V. AUWERS et KROLLPFEIFFER, *Ber.*, 48, 1231 (1915).

(3) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 397, 201 (1913).

(4) ZELINSKY, *Ber.*, 30, 1543 (1897).

(5) MEERWEIN et UNKEL, *Lieb. Ann.*, 376, 152 (1910).

La portion 205-225°, soumise à un nouveau fractionnement, s'est divisée à son tour en les fractions :

jusqu'à	217°	2 g. (C)
	217-218°	6 g. (D)
au-dessus de	218°	1 g.

La fraction 217-218° ne cristallisant pas, nous avons tout d'abord continué l'épuisement de l'action de l'aldéhyde benzoïque de façon à en avoir une quantité plus considérable.

De la portion A nous avons pu, toujours par la même méthode au bisulfite, séparer 16 g. de cétone. Ces 16 g., mélangés à 10 g. d'aldéhyde et condensés avec cette dernière sous l'influence d'une solution de 2 g. de sodium dans 50 cc. d'alcool méthylique absolu, nous ont donné un produit qui, sous 19 mm., a fourni les portions :

	80-150°	19 g. (E)
	150-200°	1 g. (F)
	200-230°	2 g. (G)
au-dessus de	230°	2 g. (H)

La portion G s'est présentée sous la forme d'un liquide jaunâtre. Nous avons essayé d'obtenir un germe en dissolvant dans une faible quantité d'alcool et en abandonnant à l'évaporation spontanée. Nous avons fait de même avec la portion supérieure H. Au bout de 3 heures cette dernière a engendré des germes cristallins qui ont alors été introduits dans les portions D et G. Ces germes s'y sont développés peu à peu et la prise en masse était sensiblement complète au bout de deux heures. Les cristaux ainsi obtenus ont été isolés et repris par l'alcool en conservant des germes. La cristallisation a été très pénible et il a fallu amener à forte concentration pour avoir, après amorçage, une nouvelle cristallisation. Après deux cristallisations nous avons obtenu des cristaux blancs fondant à 45-46°. Des portions D, G et H nous avons ainsi recueilli 3 g. de cristaux.

Analyse mat. (C²⁰H²⁴O) 0,1604 tr. H²O 0,1250 H 0/o 8,66 (th. 8,57) CO² 0,5040 C 0/o 85,69 (th. 85,71).

Ils représentent donc une benzylidèneméthylallylcyclohexanone.

Des eaux-mères nous avons pu retirer encore 0,5 g. de cristaux fondant à 44-45°. Il est resté enfin un liquide qui, ensemené, a laissé déposer encore quelques cristaux. Lorsque ceux-ci ne se sont plus développés, le liquide qui les baignait a été fractionné sous 21 mm. ce qui nous a donné les portions suivantes :

150-215° 0 g.

215-230° 3 g. 5 liquide jaune un peu visqueux

au-dessus de 230° 1 g. produit extrêmement visqueux et rougeâtre.

De la portion 215-230° nous avons extrait 2 g. 5 d'un liquide jaune un peu visqueux passant à 223-224° que nous avons ensemené avec un cristal. Avec les plus grandes difficultés nous en avons extrait 1 g. de cristaux fondant à 44-45°.

La portion C ensemenée à son tour, nous a fourni 0 g. 5 de cristaux fondant à 44-45°.

Les deux premiers traitements ont donc donné 5 g. de cristaux soit avec un rendement de 14 o/o.

De la portion E nous avons alors isolé la cétone inaltérée et avons entrepris une série de condensations jusqu'à ce que l'action de l'aldéhyde benzoïque puisse être considérée comme épuisée. L'ensemble de l'opération peut alors être représentée par le tableau suivant :

Epuisement	I	II	III	IV	V
Cétone mise en œuvre .	25	»	»	»	»
Cétone récupérée . . .	»	16	11	7	4.5
Produit de condensation solide pur					
	5	2	0,5	»	
Produit de condensation resté liquide	»	»	»	»	0,1
Résidu	»	»	»	»	3
Rendement de 1 ^{er} jet .		10 o/o	(approximatif)		
Rendement total . . .		21 o/o			

En dehors de la petite quantité de combinaison benzyldénique cristallisée que nous avons pu isoler, nous n'avons obtenu que des produits liquides sans point d'ébullition net.

§ 4. — CONDENSATION DE LA γ -MÉTHYL- α -DIALLYLCYCLOHEXANONE
AVEC L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE

L'expérience a été faite en 1920 sur un échantillon préparé en 1914. De cet échantillon du poids de 38 g. nous n'avons pu extraire que 21 g. de γ -méthyl- α -diallylcyclohexanone. Le reste était polymérisé.

20 g. de cétone ont été mélangés à 12 g. d'aldéhyde benzoïque et additionnés d'une solution de méthylate de soude obtenue en dissolvant 2,6 g. de sodium dans 75 cc. d'alcool méthylique absolu. Dès le mélange le liquide est devenu jaune et au bout de 20 heures de contact il avait pris une teinte rougeâtre et s'était divisé en deux couches. Le produit a été soumis au traitement habituel et le résidu ainsi obtenu, a été ensuite fractionné sous 16 mm. ce qui nous a donné :

80-150°	8 gr.	150-200°	1 gr.
---------	-------	----------	-------

Pour une cause fortuite la distillation a dû être arrêtée. Après refroidissement, la partie non distillée a été trouvée prise en masse. Ce résidu solide constituait une masse jaunâtre pesant 21 gr. Soumise à des cristallisations dans l'alcool, elle nous a donné :

17 g. d'un composé incolore fondant à 70,5-71° soit 71-71°5 (corr.).

2 g. du même composé fondant à 69-70°.

2 g. d'une masse pâteuse jaunâtre.

L'analyse de la première portion nous a montré qu'elle représentait une benzyldéneméthylallylcyclohexanone.

Analyse mat. (C²⁰H²⁴O) 0,1739 tr. H²O 0,1376 H o/o 8,79 (th. 8,57) CO² 0,5469 C o/o 85,70 (th. 85,71).

Dès la première opération nous avons donc obtenu 19 g. de produit cristallisé soit avec un rendement de 66 o/o.

De la portion 80-150° nous avons encore isolé la cétone inaltérée en enlevant l'aldéhyde benzoïque avec le bisulfite de soude et entrepris de nouvelles condensations jusqu'à épuisement de l'action de l'aldéhyde. L'ensemble de l'opération peut être représenté comme suit :

Epuisement	I	II	III
Cétone mise en œuvre .	20	»	»
Cétone récupérée . . .	»	4.5	2,0
Produit de condensation			
solide pur	17	»	»
Produit de condensation			
solide sensiblement pur.	2	1,5	0.2
Résidu	»	»	1 g.
Rendement de 1 ^{er} jet. .		66 o/o	
Rendement total . . .		73 o/o	

TROISIÈME PARTIE

Hydrogénation et réduction de quelques allylcyclohexanones

M. Haller a montré qu'en réduisant la tétrallylcyclohexanone par le sodium et l'alcool absolu on obtenait le tétraallylcyclohexanol, c'est-à-dire que le groupe carbonyle a été transformé en groupe alcool secondaire sans altération des liaisons doubles ⁽¹⁾. Nous avons ainsi converti un certain nombre de nos allylcyclohexanones en les cyclohexanols correspondants. Ces expériences seront relatées dans le premier chapitre.

Nous avons été, d'autre part, amené tout naturellement à chercher à transformer les allylcétones en propylcétones, c'est-à-dire à hydrogéner les liaisons doubles sans altérer la fonction cétonique. Le moyen nous en a été fourni par la méthode de M. Brochet par hydrogénation catalytique à la pression atmosphérique et à la température de 60-70°. Cette question fera l'objet du chapitre II.

Cette transformation de certaines allylcyclohexanones en les dérivés propylés correspondants nous ayant donné des isomères de la menthone, nous avons réduit nos propylcyclohexanones en propylcyclohexanols de façon à obtenir en particulier des isomères du menthol. Nous avons naturellement réalisé cette réduction au moyen du sodium et de l'alcool absolu. Ces nouveaux alcools seront décrits dans le chapitre III.

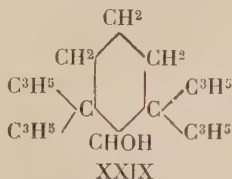
CHAPITRE PREMIER

ALLYLCYCLOHEXANOLS

Le mode opératoire n'a présenté aucune particularité. Nous nous bornerons par suite à décrire les corps ainsi obtenus.

(1) A. HALLER, *C. R.*, 156, 1199 (1913).

1⁰ *Tétrallylcyclohexanol* (1). — Liquide incolore assez visqueux d'odeur particulière forte et peu agréable.



Analyse mat. (C¹⁸H²⁸O) 0,2302 tr. H²O 0,2247 H 0/o 10,84 (th. 10,77) CO² 0,6991 C 0/o 82,82 (t. 83,08).

Constantes. — Eb._{corr.}²⁴ 184-185⁰, $d \frac{24,5}{4} = 0,9471$,

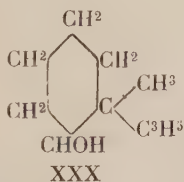
d'où : $d \frac{24,8}{4} = 0,9468$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,8}$	1,50267	1,50598	1,51428	»
R.M. trouvée . . .	81,23	81,68	82,81	1,58
R.M. calc. pour 4 $\frac{1}{2}$.	82,28	82,78	83,93	1,65
E. M.	— 1,05	— 1,10	— 1,12	— 0,07

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9476$ et $n_p^{24} = 1,50633$.

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane. L'alcool a été traité par l'isocyanate de phényle au sein de l'éther de pétrole de point d'ébullition 60-80⁰ en tube scellé pendant 30 heures sans résultat. Toutes les phényluréthanes que nous décrirons ont été préparées dans les mêmes conditions.

2⁰ α -Méthylallylcyclohexanol. — Liquide mobile, incolore, dont l'odeur se rapproche de celle du menthol.



(1) Ce corps a déjà été décrit par M. HALLER, *C. R.*, 156, 1199 (1913).

Analyse mat. ($C^{10}H^{18}O$) 0,2173 tr. H^2O 0,2295 H 0/o 11,74 (th. 11,69) CO^2 0,6186 C 0/o 77,64 (th. 77,94).

Constantes. — Eb._{corr.}¹⁵ 105°0, $d \frac{24,1}{4} = 0,9330$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,1}$	1,47716	1,47987	1,48678	»
R. M. trouvée . . .	46,71	46,94	47,50	0,79
R. M. calc. pour 1 =	47,00	47,24	47,81	0,81
E. M.	— 0,29	— 0,30	— 0,31	— 0,02

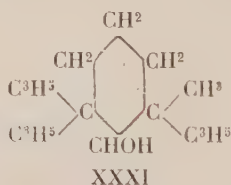
soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9331$ et $n_D^{24} = 1,47991$.

Phényluréthane. — Liquide très visqueux.

Analyse mat. ($C^{17}H^{23}O^2N$) 0,2110 tr. H^2O 0,1617 H 0/o 8,51 (th. 8,43) CO^2 0,5812 C 0/o 75,12 (th. 74,73).

Pour la purifier nous avons opéré de la manière suivante : le contenu du tube scellé a été mis dans un cristalliseur et abandonné à lui-même pendant plusieurs jours pour que l'isocyanate qui aurait pu subsister se transforme en diphénylurée. Le produit formé a été alors repris par l'éther de pétrole, la diphénylurée a été séparée par filtration, l'éther de pétrole a été chassé par évaporation spontanée et le résidu, qui présentait une légère odeur de menthe, a été chauffé sur une plaque électrique jusqu'à ce que toute odeur ait disparu.

3° $\alpha\alpha$ -Méthylallyl- $\alpha'\alpha'$ -Diallylcyclohexanol. — Liquide incolore très visqueux, d'odeur assez agréable.



Analyse mat. ($C^{16}H^{26}O$) 0,2234 tr. H^2O 0,2250 H 0/o 11,19 (th. 11,11) CO^2 0,6693 C 0/o 81,71 (th. 82,05).

Constantes. — Eb.¹⁵_{corr.} 160-161°, $d \frac{24,8}{4} = 0,9389$

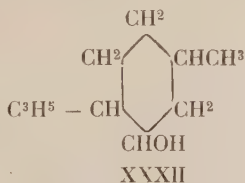
d'où : $d \frac{25,0}{4} = 0,9387.$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{25,0}$	1,49652	1,49973	1,50761	"
R. M. trouvée . . .	72,97	73,37	74,35	1,38
R. M. calc. pour 3 =	73,59	74,01	75,00	1,41
E. M.	— 0,62	— 0,64	— 0,65	— 0,03

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9397$ et $n_D^{24} = 1,50017.$

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane.

4° β -Méthyl- α' -allylcyclohexanol. — Liquide incolore, mobile, d'odeur forte rappelant celle du menthol.



Analyse mat. (C¹⁰H¹⁸O) 0,2264 tr. H²O 0,2378 H o/o 11,67 (th. 11,69) CO² 0,6443 C o/o 77,61 (th. 77,94).

Constantes. — Eb.¹⁹_{corr.} 110-112° $d \frac{24,3}{4} = 0,9148$

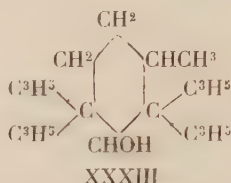
d'où : $d \frac{24,4}{4} = 0,9147.$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,4}$	1,46398	1,46660	1,47324	"
R. M. trouvée . . .	46,51	46,74	47,31	0,80
R. M. calc. pour 1 =	47,00	47,24	47,81	0,81
E. M.	— 0,49	— 0,50	— 0,50	— 0,01

Phényluréthane. — Liquide très visqueux.

Analyse mat. (C¹⁷H²³O²N) 0,1879 tr. H²O 0,1688 H o/o 8,57 (th. 8,43) CO² 0,6036 C o/o 75,20 (th. 74,73).

5° β -Méthyl- $\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallylcyclohexanol. — Liquide incolore assez mobile d'odeur peu agréable.



Analyse mat. ($C^{19}H^{30}O$) 0,1879 tr. H^2O 0,1874 H 0/o 11,08 (th. 10,95) CO^2 0,5735 C 0/o 83,24 (th. 83,21).

Constantes. — Eb._{corr.}²¹ 192-193°, $d \frac{25,0}{4} = 0,9488$

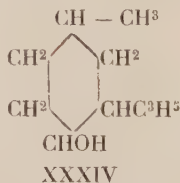
d'où : $d \frac{25,15}{4} = 0,9487$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{25,15}$	1,50369	1,50700	1,51521	»
R. M. trouvée. . . .	85,57	86,05	87,22	1,65
R. M. calc. pour 4 °. .	86,88	87,40	88,60	1,72
E. M.	— 1,31	— 1,35	— 1,38	— 0,07

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9497$ et $n_D^{24,0} = 1,50751$.

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane.

6° γ -Méthyl- α -Allylcyclohexanol. — Liquide incolore très légèrement visqueux d'odeur faible de menthol.



Analyse mat. ($C^{10}H^{18}O$) 0,2070 tr. H^2O 0,2192 H 0/o 11,76 (th. 11,69) CO^2 0,5912 C 0/o 77,89 (th. 77,94).

Constantes. — Eb.¹⁷_{corr.} 108° $d \frac{25,1}{4} = 0,9110$

d'où : $d \frac{25,4}{4} = 0,9107$.

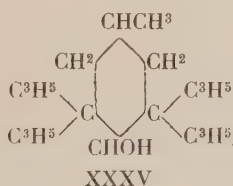
	α	D	β	$\beta-\alpha$
	—	—	—	—
$n_{25,4}$	1,46931	1,47212	1,47877	»
R. M. trouvée . . .	47,18	47,42	47,99	0,81
R. M. calc. pour 1 ^{mm} .	47,00	47,24	47,81	0,81
E. M.	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,18	0,00

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9120$ et $n_D^{24} = 1,47274$.

Phényluréthane. — Cet alcool a fourni une phényluréthane qui, après cristallisation dans l'éther et l'éther de pétrole a donné de fines aiguilles groupées en houppes fondant à 98-99°.

Analyse mat. 0,1915 (C¹⁷H²³O²N) tr. H²O 0,1453 H 0/o 8,43 (th. 8,43) CO² 0,5239 C 0/o 74,61 (th. 74,73).

7° γ -Méthyl- $\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallylcyclohexanol. — Liquide incolore, légèrement visqueux, d'odeur peu agréable.



Analyse mat. 0,2068 (C¹⁹H³⁰O) tr. H²O 0,2048 H 0/o 11,00 (th. 10,95) CO² 0,6294 C 0/o 83,05 (th. 83,21).

Cet alcool a été retrouvé polymérisé pour 7 0/o tandis que son isomère β l'était pour 20 0/o et que le β -méthyl- α' -allylcyclohexanol l'était pour 10 0/o. Tous les autres alcools ont été retrouvés intacts.

Constantes. — Eb. $^{20}_{\text{corr.}}$ 188-190° $d \frac{24,75}{4} = 0,9351$

d'où : $d \frac{25,4}{4} = 0,9345.$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{25,4}$	1,49803	1,50122	1,50931	»
R. M. trouvée . . .	86,06	86,52	87,70	1,64
R. M. calc. pour 4 $\frac{1}{2}$.	86,88	87,40	88,60	1,72
E. M.	— 0,82	— 0,88	— 0,90	— 0,08

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9358$ et $n_{\text{D}}^{24,0} = 1,50184.$

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane.

CHAPITRE II

PROPYLCYCLOHEXANONES

Les expériences qui vont être relatées dans le présent chapitre ont été entreprises tout particulièrement dans le but de préparer des menthones à chaîne propylique normale. Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment nous nous sommes adressé à la méthode d'hydrogénation de M. Brochet. Ce procédé permettant, grâce à un compteur, de suivre la marche de l'hydrogénation, nous avons songé à étudier systématiquement l'hydrogénation de corps isomères ou infiniment voisins. Les quelques expériences réalisées dans cette voie ont montré la complexité du phénomène et nous dirons plus loin pourquoi nous avons été contraint d'abandonner les recherches systématiques que nous voulions entreprendre. Dans un premier paragraphe nous décrirons les propylcyclohexanones ainsi préparées, dans un second nous donnerons les résultats physicochimiques.

§ 1^{er}. — DESCRIPTION CHIMIQUE DES PROPYLCYCLOHEXANONES

Avant de décrire les différentes hydrogénations nous don-

nerons quelques indications sur la préparation des catalyseurs.

Les catalyseurs ont été préparés par trois procédés différents donnant ce que M. Brochet appelle des catalyseurs vifs, carboniques ou formiques.

Les catalyseurs vifs ont été obtenus comme suit : on part de l'oxyde noir de nickel obtenu par calcination de l'hydrocarbonate au contact de l'air dans une capsule de nickel jusqu'à poids constant. L'oxyde noir est ensuite placé dans un tube de verre introduit dans une gaine électrique et chauffé à 300-320° dans un courant d'hydrogène électrolytique pendant 2 ou 3 jours. On laisse refroidir en plongeant l'extrémité du tube de verre dans de l'alcool à 95° en arrêtant le courant d'hydrogène. L'alcool imprègne ainsi le nickel réduit que l'on fait retomber dans le récipient contenant l'alcool.

Les catalyseurs carboniques s'obtiennent de la même façon, mais au lieu d'absorber par l'alcool, on laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique.

Les catalyseurs formiques se préparent enfin par calcination à l'abri de l'air, du formiate de nickel obtenu par attaque de l'hydrocarbonate de nickel par l'acide formique et évaporation à sec. La calcination est effectuée dans un tube de verre disposé dans une gaine électrique permettant encore de chauffer vers 300-320°. La durée de la calcination doit être de deux heures environ, la fin de l'opération étant indiquée par la cessation du dégagement gazeux.

Pour ces transformations du groupe allyle en groupe propyle nous avons utilisé 10 catalyseurs :

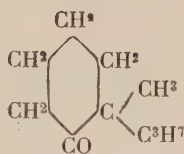
N° 1	carbonique	N° 6	formique
2	vif	7	formique
3	carbonique	8	formique
4	carbonique	9	vif
5	vif	10	carbonique

1° *Hydrogénation de l'α-méthylallylcyclohexanone.* — 40 g. de cétone ont été agités avec 10 g. de nickel n° 1 C et

150 g. d'alcool à 95 à la température de 63-65°. Au bout de 40 minutes le compteur marquait 2,5 divisions c'est-à-dire que l'hydrogénation était nulle. L'hydrogénation de 40 g. exige en effet 5,9 litres d'hydrogène à 0° et 760 mm. soit 354 divisions du compteur (1 litre correspond à 60 divisions). Sans filtrer nous avons alors ajouté 10 g. du nickel n° 3 C qui a provoqué l'hydrogénation. Dans les tableaux qui vont suivre nous appellerons t le temps en minutes, T la température, D le nombre de divisions du compteur au temps t , V la vitesse d'hydrogénation comptée en nombre de divisions par minute au temps t .

t	T	D	V
0	63°	0	»
2		1,2	0,6
5		3,0	0,6
10		6,0	1,2
15	62	10,0	0,8
30	66	18,0	0,5
45	65,5	28,5	0,9
60		41,0	0,8
75	63,0	56,0	1,0
90	65,0	79,0	1,5
170	65,0	307,0	2,3
200		387,0	3,0
215		408,0	1,4
225		414,0	0,6
255		428,0	0,4
285		439,0	0,4

Lorsque l'hydrogénation a été terminée nous avons séparé le nickel en filtrant sur de la terre d'infusoires dans le vide. Une partie de l'alcool du filtrat s'évapore ainsi spontanément. Le reste de l'alcool a été ensuite chassé par distillation et le résidu a été distillé. Nous avons ainsi obtenu 36 g. d'un liquide incolore présentant une forte odeur de menthone.



XXXVI

Analyse mat. ($C^{10}H^{18}O$) 0,2005 tr. H^2O 0,2120 H 0/o 11,75 (th. 11,69) CO^2 0,5705 C 0/o 77,60 (th. 77,94).

Constantes — $Eb.^{13}_{corr.}$ 95⁹. $Eb.^{765}_{corr.}$ 213⁰⁵ $d^{\frac{23,75}{4}} = 0,9061$

d'où : $d^{\frac{23,9}{4}} = 0,9060.$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{23,9}$	1,45251	1,45494	1,46047	»
R. M. trouvée . . .	45,96	46,17	46,67	0,71
R. M. calc	45,98	46,19	46,70	0,72
E M.	— 0,02	— 0,02	— 0,03	— 0,01

soit $d^{\frac{24,0}{4}} = 0,9059$ et $n_D^{24} = 1,45490.$

Oxime. — L'oxime a été obtenue en milieu alcoolique par une ébullition de 6 heures. Elle forme des tables fondant à 70⁰.

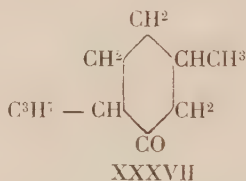
Analyse mat. ($C^{10}H^{19}ON$) 0,1915 tr. H^2O 0,1957 H 0/o 11,35 (th. 11,24) CO^2 0,4985 C 0/o 70,99 (th. 71,01).

2⁰ *Hydrogénation de la β -méthyl- α' -allylcyclohexanone.*
— 30 g. de cétone ont été agités avec 10 g. de nickel n⁰ 4 C et 175 g. d'alcool. L'hydrogénation a été immédiate.

t	T	D	V
0	67 ⁰	0	»
1		4,5	4,5
2		12,0	7,5
3		20,0	8,0
4		29,0	9,0
5		38,0	9,0

t	T	D	V
10		80,5	8,5
15		121,0	7,5
20		153,5	6,0
25		184,0	6,0
30		210,5	5,0
40		255,0	4,0
45		272,0	3,0
50		286,5	2,9
55		294,0	1,5
60		300,0	1,2
90		320,0	0,4
120		335,0	0,2
150		341,5	0,2
180		345,0	0,1

La théorie exigeait 266 divisions à 0° et sous 760 mm. La cétone ainsi obtenue constitue un liquide incolore, mobile d'odeur rappelant celle de la menthone (1).



Analyse mat. (C¹⁰H¹⁸O) 0,2318 tr. H²O 0,2421 H o/o 11,61 (th. 11,69) CO² 0,6594 C o/o 77,58 (th. 77,94).

(1) L'isomère actif a été préparé par M. HALLER [*G. R.*, 140, 127 (1905)], Eb.¹⁸ : 97-98°, $d \frac{15}{4} = 0,8994$.

La cétone de formule XXXVII a été préparée par M. WALLACH [*Lieb. Ann.*, 414, 219 (1917)], Eb. : 215-217°, $d_{19} = 0,8960$, $n_D = 1,4511$, R.M. = 46,29. Oxime, F. 87-88°. Semicarbazone, 149-152°. Cet auteur l'a obtenue : 1° par réduction de la 3-méthyl-(1)n-propyl-(4)cyclohexanone-5 par la méthode de SKITA et 2° par la réduction par la même méthode de la i-méthyl-1-allyl-4-cyclohexanone-3.

Cette même cétone a été préparée par MM. KÖTZ, NUSSBAUM et TAKENS [*J. f. prakt. Ch.* II, 90, 357 (1914)]. Eb. : 217-221°. Semicarbazone, F. 157-158°. Ces auteurs l'ont obtenue : 1° par hydrogénation du dérivé allylé correspondant par la méthode de SKITA et 2° par action de la potasse méthylique sur le méthyl-1-propyl-4-cyclohexanone-3 carbonate d'éthyle-4.

Constantes : Eb. $_{\text{corr.}}^{12}$ 97° Eb. $_{\text{corr.}}^{765}$ 216,5-217°

$$d \frac{23,95}{4} 0,8944.$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{23,95}$	1,44780	1,45014	1,45599	»
R. M. trouvée . . .	46,13	46,34	46,86	0,73
R. M. calculée. . .	45,98	46,19	46,70	0,72
E. M.	+ 0,15	+ 0,15	+ 0,16	+ 0,01

soit $d \frac{24,0}{4} 0,8944$ et $n_{24}^D 1,45014$; $d \frac{19}{4} 0,8990$ et $n_{19}^D 1,4523$.

Oxime. — Elle a été obtenue dans les mêmes conditions que pour l'isomère α et se présente sous la forme d'aiguilles groupées fondant à 78-82° sans netteté.

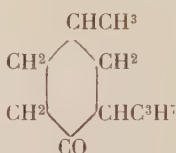
Analyse mat. (C¹⁰H¹⁹ON) 0,1198 tr. H²O 0,1223 H 0/0 11,35 (th. 11,24) CO² 0,3108 C 0/0 70,75 (th. 71,01).

3° *Hydrogénation de la γ -méthyl- α -allylcyclohexanone.*
— 40 g. de cette cétone ont été agités dans 200 g. d'alcool d'abord avec 9 g. du catalyseur n° 4 C. Au bout d'une heure et demie à 63° le compteur marquait 3,5 divisions. Nous avons alors ajouté 9 g. du catalyseur n° 3 C; au bout d'une heure le compteur marquait 1 division. Finalement nous nous sommes adressé à 10 g. de nickel n° 5 V qui a provoqué une hydrogénation très rapide :

t	T	D	V
0	62°	0	»
1		5,0	5,0
2		14,5	9,5
4		35,0	11,0
5		47,0	12,0
10		113,0	14,0
15		184,5	14,5
20		254,0	13,5
25		318,0	11,0
26		327,5	9,5

t	T	D	V
27	—	336,0	8,5
28	—	343,0	7,0
29	—	348,5	5,5
30	—	352,0	3,5
33	—	359,0	2,0
35	—	362,0	1,5
55	—	379,5	0,9
80	—	394,0	0,6
100	—	404,0	0,5
120	—	414,0	0,5

Nous avons obtenu 35 g. d'un liquide incolore, mobile dont l'odeur rappelle celle de la menthone. La théorie exigeait 354 divisions à 0° et sous 760 mm.



XXXVIII

Analyse mat. ($\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$) 0,2072 tr. H^2O 0,2201 H 0/0 11,80 (th. 11,69) CO^2 0,5901 C 0/0 77,67 (th. 77,94).

Constantes : Eb. $_{\text{corr.}}^{12}$ 98° Eb. $_{\text{corr.}}^{750}$ 217° $d \frac{23,95}{4} = 0,8915$

d'où : $d \frac{24,1}{4} = 0,8914$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,1}$	1,44770	1,45014	1,45589	»
R. M. trouvée . .	46,27	46,49	47,00	0,73
R. M. calculée . .	45,98	46,19	46,70	0,72
E. M	+ 0,29	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,01

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,8915$ et $n_{24} = 1,45018$.

Oxime. — L'oxime, préparée comme il a été dit précédemment, se présente sous la forme de fines aiguilles grou-

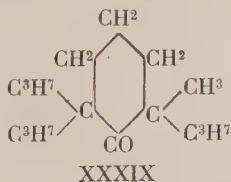
pées en houpes fondant à 80-81° (corr.). Une première préparation avait donné un point de fusion de 67-68°; il n'a pas été possible de l'améliorer.

Analyse mat. (C¹⁰H¹⁹ON) 0,1911 tr. H²O 0,1947 H 0/0 11,32 (th. 11,24) CO² 0,5011 C 0/0 71,50 (th. 71,01).

4° *Hydrogénation de l'α-méthyllallyl- αα''-diallylcyclohexanone.* — 50 g. de cette cétone ont été agités en solution dans 200 g. d'alcool à 95 avec 10 g. du catalyseur n° 3 C; l'hydrogénation a été immédiate. La théorie exigeait 14,45 litres d'hydrogène soit 877 divisions à 0° et sous 760 mm.

<i>t</i>	T	D	V
0	63°	0	»
5		15	3
10		46	6,2
15	65	88	8,2
20		130	8,2
25		168	7,6
30	70	194	5,1
45		253	3,9
60	69	313	4,0
90		411	3,1
120	68,5	506	3,2
150		621	4,3
180	62,0	753	4,4
195		813	4,0
210		851	2,5
225		873	1,5
240	63,0	886	0,9
255		891	0,2
270		894	0,2
285	63	896	0,1

Nous avons ainsi obtenu un liquide mobile.



Analyse mat. ($C^{16}H^{30}O$) 0,1975 tr. H^2O 0,2242 H 0/o 12,61 (th. 12,60) CO^2 0,5832 C 0/o 80,53 (th. 80,67).

$$\text{Constantes: Eb.}_{\text{corr.}}^{14} 152^0 d \frac{24,5}{4} = 0,8937$$

$$\text{d'où : } d \frac{24,7}{4} = 0,8935.$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,7}$	1,46111	1,46352	1,46929	»
R. M. trouvée . .	73,21	73,54	74,32	1,11
R. M. calculée. .	73,57	73,90	74,71	1,14
E. M.	— 0,36	— 0,36	— 0,39	— 0,03

$$\text{soit } d \frac{24,0}{4} = 0,8942 \text{ et } n_D^{24} = 1,46383.$$

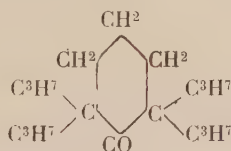
Cette cétone n'a pas donné d'oxime.

5° *Hydrogénation de l' $\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallylcyclohexanone.* — 37 g. de cette cétone ont été dissous dans 200 g. d'alcool à 95° et agités avec 15 g. du nickel n° 2V. A 0° et sous 760 mm. ces 37 g. devaient fixer 12,80 litres d'hydrogène ce qui correspond à 768 divisions.

t	T	D	V
0	65°	0	»
2		17	8,5
5		49	9,8
10		115	13,2
15		194	15,8
20		279	17,0
25		361	16,4
30		420	11,8
40		496	7,6
60		577	4,0
75		618	2,7
90		655	2,5
105		680	1,7
165		775	1,4
195		812	1,2

<u>t</u>	<u>T</u>	<u>D</u>	<u>V</u>
315		892	0,7
345		906	0,5
375		918	0,4
435		944	0,4
495		966	0,4

Lors de la filtration dans le vide et par suite de l'évaporation d'une partie de l'alcool, la tétrapropylcyclohexanone a commencé à cristalliser. Une première cristallisation a été faite en chassant l'alcool, puis une purification a été réalisée dans un mélange d'éther de pétrole. Nous avons ainsi obtenu des cristaux fondant à 43°.



XXXX

Analyse mat. 0,1991 ($C^{18}H^{34}O$) tr. H^2O 0,2294 H 0/o 12,80 (th. 12,78) CO^2 0,5931 C 0/o 81,24 (th. 81,20).

Cette cétone n'a qu'une odeur à peine perceptible et n'a pas donné d'oxime.

En vue de considérations spectrochimiques qui seront développées dans la quatrième partie nous avons cherché la valeur de sa réfraction moléculaire. Telle est la raison des mesures qui suivent. Nous avons opéré en solution toluénique avec un toluène dont les constantes étaient $d \frac{22,2}{4} = 0,8636$ $n_{\alpha}^{22,2} = 1,49080$ $n_D^{22,2} = 1,49524$ $n_B^{22,2} = 1,50674$.

1° Constantes d'une solution contenant 5,813 0/o de cétone ($c = 0,20$).

2° Constantes d'une solution contenant 19,693 0/o de cétone ($c = 0,64$).

3° Constantes d'une solution contenant 25,698 o/o de cétone ($c = 1,11$).

$$1^{\circ} d_{\frac{22,2}{4}} = 0,8647; 2^{\circ} d_{\frac{22,7}{4}} = 0,8684; 3^{\circ} d_{\frac{23,0}{4}} = 0,8712.$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
1° $n_{22,2}$	1,48931	1,49366	1,50480	»
R. M. trouvée .	83,33	83,79	84,57	1,24
R. M. calculée.	82,76	83,13	84,04	1,28
E. M. . . .	+ 0,57	+ 0,66	+ 0,53	- 0,04
2° $n_{22,7}$	1,48607	1,49022	1,50069	»
R. M. trouvée .	83,08	83,51	84,44	1,36
E. M. . . .	+ 0,32	+ 0,38	+ 0,40	0,08
3° $n_{23,0}$	1,48340	1,48726	1,49737	»
R. M. . . .	81,78	82,13	83,02	1,24
E. M. . . .	- 0,98	- 1,00	- 1,02	- 0,04

Le calcul de l'erreur commise dans nos expériences montre que les différences observées ne correspondent pas aux erreurs expérimentales, et par suite que la valeur de la réfraction moléculaire est fonction de la concentration :

c o/o	5,813	c. mol.	0,20	(R. M.) _D	83,8 $\pm$ 1,0
	19,693		0,64		83,5 $\pm$ 0,3
	25,698		1,11		82,1 $\pm$ 0,2
				théorie	83,1

6° *Hydrogénation de la β -méthyl- $\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl-cyclohexanone*. — Trois opérations ont été effectuées ; nous n'en décrivons qu'une en détails.

1° *Opération*. — Nous avons agité ensemble 40 g. de cétone, 20 g. de nickel n° 4C et 200 g. d'alcool à 95. L'hydrogénation a été immédiate.

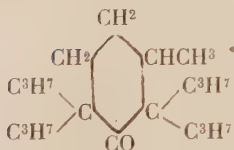
t	T	D	V
0	60°	0	»
1		0,25	0,25
2		1,00	0,75
3		2,25	1,25
4		3,50	1,25

t	T	D	V
5	—	5,00	1,50
10		17,25	3,25
15		40,00	5,00
20		70,50	6,1
30		153	9,5
40		245,0	9,5
50		338	8,5
60		409	7,1
80		477	2,5
110		533	1,5
130		555	1,0
150		570,5	0,8
295		645	0,5
315		668	0,2
345		682	0,15

La théorie, sous 760 mm. et à 0°, exigeait 13,1 litres, soit 786 divisions. Il y avait donc un déficit correspondant à une centaine de divisions. L'addition de 10 g. du nickel n° 6F a permis de terminer l'hydrogénation :

t	T	D	V
0	60°	0	»
1		2	2
2		5,5	3,5
3		9,5	4,0
4		14,0	4,5
5		18,5	4,5
10		45	5,5
15		71,0	5,0
20		93,5	4,5
25		112,5	3,5
30		126,5	2,0
40		141	1,2
50		149	0,6
60		153,5	0,4
70		157	0,3

Nous avons ainsi obtenu un liquide très visqueux, d'odeur forte et désagréable,



XXXXI

Analyse mat. 0,1625 ($C^{19}H^{36}O$) tr. H^2O 0,1893 H 0/0 12,94 (th. 12,85) CO^2 0,4836 C 0/0 81,16 (th. 81,43).

2° Opération. — Nous avons opéré sur 20 g. de cétone dans 100 g. d'alcool. Une première addition de 10 g. du nickel n° 7F n'a donné aucun résultat ; une seconde addition de la même quantité du nickel n° 8F a provoqué l'hydrogénation mais cette dernière n'a encore une fois pas été complète. En 150 minutes la quantité d'hydrogène correspondant à 357 divisions a été fixée ; la vitesse maximum a été de 16 divisions à la minute, le maximum étant atteint à la 6^e minute. La théorie exigeait 393 divisions à 0° et sous 760 mm.

3° Opération. — La troisième hydrogénation s'est faite à la vitesse maximum de 8 divisions à la minute, le maximum étant atteint à la 8^e minute ; la fin de l'hydrogénation a été également très dure à obtenir. Il a été employé 35 g. de cétone, environ 10 g. du catalyseur n° 9V et environ 120 g. d'alcool, puis l'opération a été complétée avec 5 g. de catalyseur n° 10C.

Constantes. — Eb. $_{corr.}^{19}$ 181° (corr.).

$$d \frac{21,7}{4} = 0,9039, \text{ soit } d \frac{21,3}{4} = 0,9044$$

(sur l'échantillon de la 3^e opération).

1° Echantillon de la 1^{re} opération :

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{21,1}$. . .	1,46901	1,47133	1,47739	»
soit $n_{21,3}$. . .	1,46892	1,47124	1,47730	»

2° Echantillon de la 3^e opération :

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{21,3}$. . .	1,46891	1,47124	1,47729	»
R. M. trouvée :	86,33	86,69	87,64	1,31
R. M. calculée.	87,36	87,75	88,71	1,35
E. M. . . .	— 1,03	— 1,06	— 1,07	— 0,04

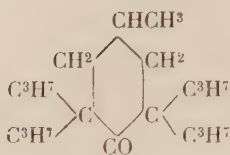
$$\text{soit } d \frac{24,0}{4} = 0,9018 \quad n_D^{24} = 1,47005.$$

Cette cétone ne nous a pas donné d'oxyme.

7° Hydrogénation de la γ -méthyl- $\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl-cyclohexanone. — 40 g. de cétone ont été agités avec 20 g. de nickel n° 4 C dans 200 g. d'alcool :

t	T	D	V
0	63°	0	»
1		2,5	2,5
2		9,5	7,0
3		19	9,5
4		31	12
5		42	11
8		79	13
10		103	12
15		152	9,8
20		180	5,6
35		245	4,4
60	65°	354	4,7
110		562	4,2
185		802	3,2
210		808,5	0,25
240		811,0	0,08

A 0° et sous 760 mm. la théorie exigeait 13,1 litres d'hydrogène soit 786 divisions. Après cristallisation dans l'alcool puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole la γ -méthyltétrapropylcyclohexanone s'est présentée sous la forme de prismes fondant à 49°.



XLII

Analyse mat. 0,1883 ($C^{19}H^{36}O$) tr. H_2O 0,2208 H 0/o 13,03 (th. 12,85) CO_2 0,5619 C 0/o 81,38 (th. 81,43).

La mesure de la réfraction moléculaire en solution toluénique a donné les résultats suivants :

Densité d'une solution à 26,67 0/o de cétone ($c = 1,12$) à $\frac{23,0}{4} = 0,8688$.

$n_{23,0}$	1,48283	1,48680	1,49682	»
R. M. trouvée	86,99	87,41	88,38	1,39
R. M. calculée	87,36	87,75	88,71	1,35
E. M	— 0,37	— 0,34	— 0,33	+ 0,04

Cette cétone n'a pas donné d'oxime.

§ 2. — RÉSULTATS PHYSICOCHEMISTIQUES

Des opérations précédentes il est possible de faire ressortir quelques faits qui mettent en lumière la complexité du phénomène catalytique et doivent simplement être considérés comme les bases d'une étude ultérieure. Résumons d'abord en un tableau les conditions dans lesquelles les hydrogénations précédentes ont été réalisées en groupant les corps isomères.

Cyclohexanone	Quantité de cétone	Temp.	N° des nickels inactifs essayés	N° du nickel actif utilisé	Quantité de nickel actif employée
α -méthylallyl-	40	62-66°	1C	3C	10
β -méthyl- α' -allyl-	30	67		4C	10
γ -méthyl α -allyl-	40	62-64	4C, 3C	5V	10
α -méthyl- α -allyl-					
$\alpha'\alpha'$ -diallyl-	50	62-70		3C	10

Cyclohe- xanone		Quantité de cétone	Temp.	N° des nickels inactifs essayés	N° du nickel actif utilisé	Quantité de nickel actif employée
—		g.	—	—	—	g.
$\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -di- allyl-		37	65-70		2V	15
β -méthyl- $\alpha\alpha$ -di- allyl- $\alpha'\alpha'$ - diallyl-	I	40	58-60		4C et 6F	20
	II	20	65	7F	8F	10
	III	35	65-67		9V et 10C	10
γ -méthyl- $\alpha\alpha$ -di- allyl- $\alpha'\alpha'$ - diallyl-		40	63-65		4C	20

De ce tableau il ressort :

1° *Un certain corps peut être hydrogéné par certains catalyseurs et ne pas l'être par d'autres ;*

2° *Un catalyseur actif donné semble jouir d'une action sélective qui se manifeste par sa faculté à ne pas hydrogéné certains corps ou à en hydrogéner d'autres ;*

3° *Seule l'hydrogénation de la β -méthyltétrallylcyclohexanone n'a jamais été complète.* Dans les trois opérations effectuées le corps semble avoir exercé une action nocive sur le catalyseur ;

4° *L'hydrogénation ne se produit que vers 60°.* Au-dessous de cette température il n'y a pas d'action.

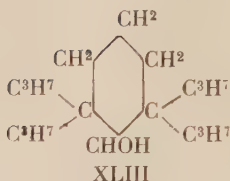
A cause des deux premiers faits, l'étude physicochimique du phénomène a été provisoirement abandonnée.

CHAPITRE III

PROPYLCYCLOHEXANOLS

La transformation des propylcyclohexanones en propylcyclohexanols a naturellement été faite par le sodium et l'alcool absolu.

1° *Tétrapropylcyclohexanol.* — Ce produit est liquide en été et solide en hiver. Il fond, en effet, à 24°.



Analyse mat. ($C^{18}H^{36}O$) 0,2310 tr. H^2O 0,2799 H o/o 13,46 (th. 13,43) CO^2 0,6807 C o/o 80,37 (th. 80,59).

Constantes. — Eb._{corr.}²⁵ 188°, $d \frac{25,1}{4} = 0,8996$,

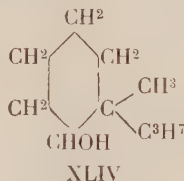
d'où $d \frac{25,5}{4} = 0,8992$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{25,5}$	1,47276	1,47526	1,48103	»
R. M. trouvée . .	83,69	84,07	84,94	1,25
R. M. calculée . .	84,28	84,65	85,56	1,28
E. M.	— 0,59	— 0,58	— 0,62	— 0,03

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9006$ et $n_D^{24} = 1,47592$.

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane.

2^0 $\alpha\alpha$ -Méthylpropylcyclohexanol. — Liquide incolore, mobile, d'odeur de menthol.



Analyse mat. ($C^{10}H^{20}O$) 0,2088 tr. H^2O 0,2424 H o/o 12,90 (th. 12,82) CO^2 0,5883 C o/o 76,84 (th. 76,92).

Constantes. — Eb._{corr.}²⁵ 115°, $d \frac{25,15}{4} = 0,9146$,

d'où $d \frac{25,4}{4} = 0,9144$.

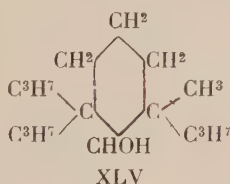
	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{25,4}$	1,46576	1,46818	1,47383	»
R. M. trouvée . .	47,29	47,50	48,00	0,71
R. M. calculée . .	47,50	47,70	48,21	0,71
E. M.	— 0,21	— 0,20	— 0,21	0,00

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9157$ et $n_D^{24} = 1,46880$.

Cet alcool a donné une phényluréthane, liquide très visqueux.

Analyse mat. ($C^{13}H^{25}O^2N$) 0,2461 tr. H^2O 0,2020 H 0/o 9,12 (th. 9,10) CO^2 0,6727 C 0/o 74,54 (th. 74,18).

3° $\alpha\alpha$ -Méthylpropyl- $\alpha'\alpha'$ -dipropylcyclohexanol. — Liquide incolore très visqueux, d'odeur assez agréable.



Analyse mat. ($C^{16}H^{32}O$) 0,2144 tr. H^2O 0,2590 H 0/o 13,42 (th. 13,33) CO^2 0,6282 C 0/o 79,91 (th. 80,00).

Constantes. — Eb._{corr.}²⁷ 173°, $d \frac{24,9}{4} = 0,9031$,

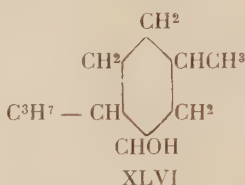
d'où $d \frac{24,7}{4} = 0,9033$.

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,7}$	1,47285	1,47526	1,48113	»
R. M. trouvée . .	74,62	74,95	75,74	1,12
R. M. calculée . .	75,08	75,41	76,22	1,14
E. M.	— 0,46	— 0,46	— 0,48	— 0,02

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9039$ et $n_D^{24,0} = 1,47556$.

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane.

4° β -Méthyl- α' -propylcyclohexanol. — Liquide incolore, assez mobile, présentant une forte odeur de menthol (1).



Analyse mat. ($\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$) 0,1941 tr. H^2O 0,2229 H o/o 12,76 (th. 12,82) CO^2 0,5447 C o/o 76,53 (th. 76,92).

Constantes. — Eb._{corr.}¹⁷ 107-108°, $d \frac{25,15}{4} = 0,8944$.

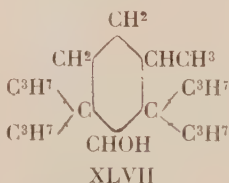
	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{25,15}$	1,45701	1,45933	1,46513	»
R. M. trouvée . . .	47,57	47,78	48,29	0,72
R. M. calculée. . .	47,50	47,70	48,21	0,71
E. M.	+ 0,07	+ 0,08	+ 0,08	+ 0,01

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,8955$ et $n_D^{24} = 1,45981$.

Cet alcool a donné une phényluréthane, liquide très visqueux.

Analyse mat. ($\text{C}^{17}\text{H}^{25}\text{O}^2\text{N}$) 0,2106 tr. H^2O 0,1734 H o/o 9,14 (th 9,10) CO^2 0,5767 C o/o 74,55 (th. 74,18).

5° β -Méthyl- $\alpha\alpha$ -dipropyl- $\alpha'\alpha'$ -dipropylcyclohexanol. — Liquide incolore, assez visqueux, d'odeur peu agréable.



(1) L'isomère actif a été préparé par M. HALLER, Eb.₁₅ : 102-104° [*G. R.*, 140, 127 (1905)].

Analyse mat. ($C^{19}H^{38}O$) 0,2272 tr. H^2O 0,2731 H o/o 13,36 (th. 13,47) CO^2 0,6729 C o/o 80,77 (th. 80,85).

Constantes. — Eb._{corr.}¹⁸ 184°, $d \frac{25,7}{4} = 0,9004$,

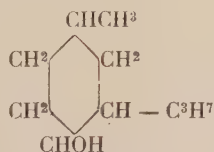
d'où $d \frac{25,8}{4} = 0,9003$.

	α	D	β	$\beta - \alpha$
$n_{25,8}$	1,47216	1,47458	1,48045	»
R. M. trouvée . .	87,86	88,24	89,18	1,32
R. M. calculée . .	88,88	89,26	90,23	1,35
E. M.	— 1,02	— 1,02	— 1,05	— 0,03

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,9020$ et $n_D^{24} = 1,47537$.

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane.

6o γ -Méthyl- α -propylcyclohexanol. — Liquide incolore, très légèrement visqueux, d'odeur ressemblant à celle du menthol.



XLVIII

Analyse mat. ($C^{10}H^{20}O$) 0,2067 tr. H^2O 0,2386 H o/o 12,83 (th. 12,82) CO^2 0,5824 C o/o 76,84 (th. 76,92).

Constantes. — Eb._{corr.}¹⁸ 112°, $d \frac{24,2}{4} = 0,8944$,

d'où $d \frac{25,3}{4} = 0,8934$.

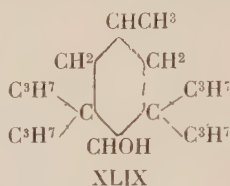
	α	D	β	$\beta - \alpha$
$n_{25,3}$	1,45761	1,46003	1,46583	»
R. M. trouvée . .	47,68	47,89	48,41	0,73
R. M. calculée . .	47,50	47,70	48,21	0,71
E. M.	+ 0,18	+ 0,19	+ 0,20	+ 0,02

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,8946$ et $n_D^{24} = 1,46060$.

Sa phényluréthane fond à 115° (corr.).

Analyse mat. (C¹⁷H²²O²N) 0,1924 tr. H²O 0,1576 H o/o 9,10 (th. 9,10) CO² 0,5239 C o/o 74,25 (th. 74,18).

7° γ-Méthyl-αα-dipropyl-α'α'-dipropylcyclohexanol. —
Liquide incolore, très visqueux, d'odeur peu agréable.



Analyse mat. (C¹⁹H³⁸O) 0,2352 tr. H²O 0,2860 H o/o 13,51 (th. 13,47) CO² 0,6970 C o/o 80,82 (th. 80,85),

Constantes. — Eb._{corr.}¹⁶ 178°, $d \frac{23,6}{4} = 0,8906$,

d'où $d \frac{24,4}{4} = 0,8898$.

	α	D	β	β-α
$n_{24,4}$	1,46990	1,47232	1,47818	»
R. M. trouvée . . .	88,53	88,94	89,86	1,33
R. M. calculée. . .	88,88	89,26	90,23	1,35
E. M.	— 0,35	— 0,32	— 0,37	— 0,02

soit $d \frac{24,0}{4} = 0,8902$ et $n_D^{24} = 1,47250$.

Cet alcool n'a pas donné de phényluréthane.

QUATRIÈME PARTIE

Relations entre la constitution des allyl- et propyl-cyclohexanones et cyclohexanols et leurs constantes physiques

Dans la première partie de ce travail nous avons décrit la préparation d'un certain nombre de cétones allylées qui constituent des séries homologues. Les expériences ainsi effectuées ont de suite mis en lumière que les tétrallylcyclohexanones conduisaient à des valeurs de la réfraction moléculaire particulièrement différentes de celles prévues par la théorie. Nous avons par suite cherché les relations qui existent entre les propriétés physiques de ces cétones et leur constitution. M. Haller ayant montré, d'autre part, que les tétraméthylcyclohexanones donnaient des résultats tout à fait normaux, nous avons cherché de quelle manière l'anomalie apparaissait quand, dans la tétraméthylcyclohexanone, on remplace successivement les groupes méthyle par des groupes allyle. Cette étude était en cours de réalisation lorsque M. v. Auwers a publié un long mémoire intitulé : « Constitution et propriétés physiques des combinaisons hydroaromatiques isomères et homologues » ⁽¹⁾ dans lequel il a dégagé quelques relations entre la constitution et certaines propriétés physiques des cyclohexanones et de leurs dérivés. Nous adopterons dans notre exposé l'ordre employé par M. v. Auwers.

CHAPITRE PREMIER

COMPARAISON DES CONSTANTES DES CÉTONES ET DES ALCOOLS

Nous avons pu faire la comparaison pour 12 groupes de

(¹) *Lieb. Ann.*, 470, 328 (1915).

cétones et d'alcools correspondants. Les règles de M. v. Auwers sont les suivantes :

1° *Le point d'ébullition des alcools est plus élevé que celui des cétones ; 2° à une exception près la densité des cétones est plus faible que celle des alcools ; 3° l'indice de réfraction des cétones est plus faible que celui des alcools.*

Cyclohexanone	Eb. sous 15 mm.		$d_{\frac{24}{4}}$		n_D^{24}	
	cét.	alc.	cét.	alc.	cét.	alc.
α -méthyl- α allyl-	97-98	105	0,9268	0,9331	1,4687	1,4799
β -méthyl- α' -allyl-	100-103	106-108	0,9126	0,9148	1,4618	1,4668
γ -méthyl- α -allyl-	104-105	106	0,9155	0,9120	1,4638	1,4727
α -méthyl- α -propyl-	97	105	0,9059	0,9157	1,4549	1,4688
β -méthyl- α' -propyl-	100	105-106	0,8944	0,8955	1,4501	1,4598
γ -méthyl- α -propyl-	101	109	0,8915	0,8946	1,4502	1,4606
α -méthyltriallyl-	150	160-161	0,9311	0,9397	1,4913	1,5002
α -méthyltripropyl-	153	161	0,8942	0,9039	1,4638	1,4756
α -tétrallyl-	170-171	173-174	0,9452	0,9476	1,5018	1,5506
β -méthyl- α -tétrallyl-	178	187-188	0,9470	0,9497	1,5034	1,5075
γ -méthyl- α -tétrallyl-	177,5	183-185	0,9327	0,9358	1,4978	1,5018
β -méthyl- α -tétrapropyl-	177	181	0,9018	0,9020	1,4700	1,4754

La première et la troisième règles ne comportent donc aucune exception, la seconde n'en connaît qu'une.

CHAPITRE II

SÉRIES ISOMÈRES

Nous avons pu comparer 9 séries isomères :

- I méthyl- α allylcyclohexanones ;
- II méthyl- α -propylcyclohexanones ;
- III méthyl- α -allylcyclohexanols ;
- IV méthyl- α -propylcyclohexanols ;

Isomère	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1° $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{array} \right\}$	104-105 100-103 97-98	217 216-217 213,5	106 106-108 105	110 105-106 105	178 178 »	183 185 186 187 »	154-155 153-154 150	129 131 127-129 125-126	177 181 »
2° $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{array} \right\}$	0,916 0,913 0,927	0,891 0,894 0,905	0,912 0,915 0,933	0,894 0,896 0,916	0,933 0,947 »	0,936 0,950 »	0,923 0,929 0,931	0,925 0,923 0,923	0,890 0,902 »
3° $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{array} \right\}$	1,464 1,462 1,471	1,450 1,450 1,455	1,479 1,467 1,480	1,461 1,460 1,469	1,498 1,503 »	1,502 1,508 »	1,486 1,489 1,491	1,480 1,480 1,479	1,472 1,475 »
4° $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{array} \right\}$	0,13 0,11 — 0,03	0,30 0,15 — 0,02	0,18 — 0,50 — 0,30	0,19 0,08 — 0,20	— 0,35 — 0,82 »	— 0,88 — 1,35 »	— 0,06 — 0,31 — 0,24	— 0,09 — 0,00 — 0,04	— 0,32 — 1,02 »
5° $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{array} \right\}$	0,01 0,00 0,00	0,01 0,01 — 0,01	0,00 — 0,01 — 0,02	0,02 0,01 0,00	— 0,01 — 0,02 »	— 0,08 — 0,07 »	— 0,02 — 0,04 — 0,02	— 0,01 — 0,00 — 0,01	— 0,02 — 0,03 »

- V méthyl- α -tétrallylcyclohexanones ;
- VI méthyl- α -tétrallylcyclohexanols ;
- VII méthyl- α -triallylcyclohexanones ;
- VIII méthyl- α -diallylcyclohexanones ;
- IX méthyl- α -tétrapropylcyclohexanols.

A la suite des règles de M. v. Auwers nous allons indiquer les résultats auxquels nous sommes arrivés :

1° *Le point d'ébullition diminue quand le groupe CH^3 se rapproche du carbonyle ou du groupe alcool secondaire (en ramenant les points d'ébullition sous 15 mm.) ;*

2° *La densité augmente quand le groupe méthyle se rapproche du carbonyle ou du groupe alcool secondaire ;*

3° *L'indice de réfraction augmente quand le groupe CH^3 se rapproche du carbonyle ou du groupe alcool secondaire ;*

4° *La réfraction moléculaire diminue quand le groupe CH^3 se rapproche du carbonyle ou du groupe alcool secondaire ;*

5° *La dispersion moléculaire, pour toutes les combinaisons saturées et endocycliquement non saturées, est normale, et par suite, pour des isomères, est de l'ordre des erreurs expérimentales.*

Les règles de M. v. Auwers se trouvent donc respectivement vérifiées : (voir le tableau p. 71) 7 fois sur 9, 7 fois sur 8 et 1 cas réservé (VIII), 5 fois sur 8 et 1 cas réservé (VIII), 6 fois sur 8 et 1 cas réservé (VIII), et 9 fois sur 9. Les points d'ébullition de la série II correspondent naturellement à la pression atmosphérique.

CHAPITRE III

SÉRIES HOMOLOGUES

Nous avons pu comparer 4 séries homologues constituées par les dérivés allylés de la cyclohexanone et de ses trois

dérivés monométhylés. Nous allons donner nos résultats suivant un plan identique à celui adopté dans les précédents chapitres, en faisant remarquer que les résultats énoncés par M. v. Auwers correspondent à des dérivés *méthylés* :

1° *Chez les cyclohexanes et cyclohexènes, l'introduction d'un groupe méthyle provoque régulièrement une élévation du point d'ébullition, quoique, pour des homologues de constitution très différente, les points d'ébullition puissent être extrêmement voisins et que la possibilité que dans certains cas l'homologue supérieur puisse bouillir plus bas, ne soit pas absolument exclue. Avec les cyclohexanols et cyclohexanones, ceci se produit souvent.*

Dans tout ce chapitre nous appellerons « série I » la série de la cyclohexanone, « série II » celle de l' α -méthyl-, « série III » celle de la β -méthyl- et « série IV » celle de la γ -méthylcyclohexanone. En ramenant les points d'ébullition sous 15 mm. nos résultats sont les suivants :

	I	II	III	IV
Cétone initiale	50 ^o 5	59 ^o	60 ^o	61 ^o
Dérivé monoallylé . . .	93 ^o	97-98 ^o	100-103 ^o	104-105 ^o
Dérivé diallylé	119 ^o	125-126 ^o	127-128 ^o	129-131 ^o
Dérivé triallylé	147-148 ^o	150 ^o	153-154 ^o	154-155 ^o
Dérivé tétrallylé . . .	170-171 ^o	»	178 ^o	177 ^o

Le point d'ébullition augmente donc d'une façon constante mais l'introduction du premier groupe allyle provoque une élévation du point d'ébullition beaucoup plus accentuée que dans les autres cas.

2° *La densité des substances oxygénées diminue généralement avec le nombre des groupes méthyle introduits, mais les particularités de la constitution moléculaire peuvent modifier cette règle. Nous donnerons les densités à $\frac{24,0}{4}$ et, entre parenthèses, la différence par rapport au terme précédent.*

Nombre des groupes alcoyle en α	I	II	III	IV
0 ⁽¹⁾	0,9423 ⁽¹⁾		0,9150 ⁽¹⁾	0,9123 ⁽¹⁾
1	0,9305 (- 0,0118)	0,9213 ⁽¹⁾ (»)	0,9126 (- 0,0024)	0,9155 (+ 0,0032)
2	0,9405 (+ 0,0100)	0,9268 (+ 0,0055)	0,9235 (+ 0,0109)	0,9255 (+ 0,0100)
3	0,9330 (- 0,0075)	0,9230 (- 0,0038)	0,9289 (+ 0,0054)	0,9230 (- 0,0025)
4	0,9452 (+ 0,0122)	0,9311 (+ 0,0081)	0,9470 (+ 0,0167)	0,9327 (+ 0,0097)

Dans trois cas l'introduction d'un deuxième groupe alcoyle en α , provoque un accroissement de la densité, tandis que cette dernière diminue à la troisième alcoylation et augmente de nouveau à la quatrième. Dans la série de la β -méthylcyclohexanone à l'exception de la première allylation qui engendre une très légère diminution de la densité, cette dernière croît d'une façon constante, la variation étant d'ailleurs la plus faible à la troisième alcoylation.

3° Il n'y a pas de règle pour les indices de réfraction des corps homologues; les influences dues à la constitution sont prépondérantes. Nous donnerons encore les indices de

Nombre des groupes alcoyle en α	I	II	III	IV
0 ⁽¹⁾	1,44878 ⁽¹⁾	"	1,44364 ⁽¹⁾	1,44350 ⁽¹⁾
1	1,46730 (0,01852)	1,44635 ⁽¹⁾ (»)	1,46177 (0,01813)	1,49376 (0,02026)
2	1,48473 (0,01743)	1,46866 (0,02423)	1,47969 (0,01792)	1,47995 (0,01619)
3	1,49128 (0,00655)	1,47902 (0,00844)	1,48902 (0,00933)	1,48745 (0,00750)
4	1,50180 (0,01052)	1,49128 (0,01226)	1,50337 (0,01435)	1,46776 (0,01031)

⁽¹⁾ D'après les constantes données par M. v. AUWERS pour la cyclohexanone et les monométhylcyclohexanones [*Lieb. Ann.*, 410, 283 (1915)].

réfraction à 24° et, entre parenthèses, la différence par rapport au terme précédent.

L'indice de réfraction croît donc d'une façon constante dans toutes les séries, mais à la troisième alcoylation la variation est toujours plus faible que dans les autres cas.

4° M. v. Auwers ne fait pas mention de règles relatives soit à la réfraction moléculaire, soit à l'exaltation moléculaire, soit à l'exaltation spécifique, dans les séries homologues.

L'examen des variations de la densité et de l'indice de réfraction nous ayant amené à concevoir une classification par rapport au nombre des substitutions en α , quelle que soit leur nature, nous avons établi le tableau des exaltations moléculaires d'une façon identique (les nombres placés entre parenthèses représentent les exaltations spécifiques).

Nombre des groupes alcoyle en α	I	II	III	IV
0 (1)	+ 0,18 (+0,18) (1)	»	+ 0,19 (+0,17) (1)	+ 0,26 (+ 0,23) (1)
1 1S (2)	+ 0,11 (+ 0,08)	+ 0,08 (+0,07) (1)	+ 0,11 (+0,07)	+ 0,13 (+ 0,09)
2 1D	- 0,22 (- 0,12)	- 0,03 (- 0,02)	+ 0,00 (+0,00)	- 0,09 (- 0,05)
3 1S1D	- 0,12 (- 0,05)	- 0,04 (- 0,02)	- 0,31 (- 0,13)	- 0,06 (- 0,03)
4 2D	- 0,65 (- 0,25)	- 0,24 (- 0,10)	- 0,82 (- 0,30)	- 0,35 (- 0,13)

Ce n'est qu'à la suite de la détermination de la constitution des dialcoylcyclohexanones que nous avons pu, en nous appuyant sur d'autres travaux de M. v. Auwers, discerner une règle possible que nous avons en vain cherchée auparavant.

M. v. Auwers, à la suite de nombreuses recherches spectrochimiques effectuées d'abord sur des substances contenant

(1) Voir la note au bas de la page 74.

(2) Ne s'applique qu'aux séries I, II et IV.

un groupe de liaisons doubles conjuguées ⁽¹⁾, puis sur l'acide camphorique ⁽²⁾, les acides déhydro- et isodéhydro-camphoriques, les éthers mono- et dialcoylmaloniques et -acétylacétiques ⁽³⁾, fut amené à penser que les dépressions moléculaires observées dans presque tous les cas où les molécules examinées contenaient deux groupes alcoyle fixés au même carbone, étaient liées à l'existence d'un semblable groupement CR^2 dans ces combinaisons. D'autre part, MM. v. Auwers et Lange ⁽⁴⁾ ont montré par la suite qu'il en était encore ainsi avec les diméthyl- $\alpha\alpha$ -diéthyl- $\beta'\beta'$ -cyclohexanone et cyclohexanol. D'après ces auteurs ces décrements seraient de $-0,35$ pour la cétone et de $-0,53$ pour l'alcool, pour la raie D, les groupes $C(CH^3)^2$ étant cependant sans influence ⁽⁵⁾.

Cette théorie est appelée par M. v. Auwers « Theorie der gem. Dialkylgruppen » ; nous la dénommerons « théorie des groupes doubles ». Dans ce qui va suivre nous appellerons « groupe simple » (que nous représenterons par la lettre S) le groupement $=CHR$ et « groupe double » (que nous schématiserons par la lettre D) le groupement $=CR^2$. D'après M. v. Auwers l'accumulation de groupes alcoyle dans les molécules cycliques augmente *ordinairement* la réfraction moléculaire, tandis que les groupes doubles tendent à la diminuer. En partant de ces principes, la formation d'un groupe simple dans une cyclohexanone doit, en général, augmenter la valeur de la réfraction moléculaire, tandis que la formation d'un groupe double doit la diminuer ; pour une molécule contenant à la fois des groupes simples et des groupes doubles, la valeur de la réfraction moléculaire doit

(1) v. AUWERS et EISENLOHR, *J. f. pr. Ch.*, 84, 1 (1911).

(2) v. AUWERS et SCHMIDT, *Ber.*, 46, 457 (1913).

(3) v. AUWERS, *Ber.*, 46, 498 (1913).

(4) v. AUWERS et LANGE, *Lieb. Ann.*, 401, 161-162 (1915).

(5) Voir aussi v. AUWERS et LANGE, 401, 303 (1913), 409, 149 (1915) ; v. AUWERS, HINTERSEBER et TREPPMANN, *Lieb. Ann.*, 410, 257 (1915) et v. AUWERS, *Lieb. Ann.*, 410, 287 (1915), 420, 84 (1920).

être fonction du nombre des groupes simples et doubles qu'elle contient. En se basant sur ces considérations et en se rappelant que l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la diallylcyclohexanone, l' α -méthylallylcyclohexanone et la γ -méthyl- α -diallylcyclohexanone a montré que ces cétones étaient dissymétriques, c'est-à-dire qu'elles contiennent un groupe double, on obtient le tableau précédent (p. 75). Il en résulte, pour les cas I, II et IV que l'introduction d'un groupe simple dans une molécule contenant un groupe double modifie à peine l'exaltation moléculaire ou l'exaltation spécifique, tandis que la formation d'un autre groupe double les abaisse plus ou moins fortement.

Cependant la série β donne des résultats différents; le caractère de permanence de la valeur des exaltations spécifique et moléculaire entre le deuxième et le troisième termes a disparu. En adoptant les théories de M. v. Auwers nous sommes amené à conclure que la β -méthyl- α -diallylcyclohexanone ne doit pas contenir de groupe double, c'est-à-dire qu'elle serait surtout constituée par la β -méthyl- α -allyl- α' -allylcyclohexanone. Bien que nous n'attachions qu'un crédit limité à des théories de cette nature qui ne se vérifient que dans certaines séries et ne sont plus valables dans d'autres, il est curieux de rapprocher cette conclusion de celle à laquelle nous avons abouti dans l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la β -méthyl- α -diallylcyclohexanone; cette réaction nous a fourni un résultat nettement différent de ceux donnés par les dialcoylcyclohexanones des autres séries et nous a montré qu'elle contenait 21 o/o seulement de cétone dissymétrique alors que les autres ont conduit à des rendements de l'ordre de 60 à 75 o/o. Ces deux résultats sont donc concordants, mais cependant nous nous garderons bien d'en inférer une conclusion absolue sur la constitution de la β -méthyl- α -diallylcyclohexanone.

Il reste un point à examiner : la dépression de la réfrac-

tion moléculaire est-elle due aux liaisons doubles des groupes allyle? La comparaison des écarts de la réfraction moléculaire des cétones allylées et propylées correspondantes, va nous permettre de répondre à cette question :

	Dérivé allylé	Dérivé propylé
$\alpha\alpha$ -méthylallylcyclohexanone. . .	— 0,03	— 0,02
$\alpha\alpha$ -diallylcyclohexanone . . .	— 0,22	— 0,17 ⁽¹⁾
$\alpha\alpha$ -méthylallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallylcyclohexanone	— 0,24	— 0,36
β -méthyl- α' -allylcyclohexanone .	+ 0,11	+ 0,16
β -méthyl- α -tétrallylcyclohexanone	— 0,82	— 1,06
γ -méthyl- α -allylcyclohexanone .	+ 0,13	+ 0,30

La dépression de la réfraction moléculaire n'est donc pas due aux liaisons doubles et en résumé ces mesures militent en faveur de la théorie de M. v. Auwers sur l'influence des groupes doubles sur la réfraction moléculaire. Les expériences qui vont être décrites dans le chapitre IV vont d'ailleurs en être une nouvelle confirmation.

CHAPITRE IV

ÉTUDE SPECTROCHIMIQUE DES TÉTRALCOYLCYCLOHEXANONES

M. Haller ⁽²⁾, par ses recherches sur les tétraméthylcyclohexanones, a montré que les réfractions moléculaires des tétraméthylcyclohexanones étaient sensiblement normales. Les tétrallylcyclohexanones correspondantes présentant des réfractions moléculaires assez différentes de la théorie, nous avons cherché de quelle manière la substitution progressive des groupes méthyle par des groupes allyle influerait sur la réfraction moléculaire. Dans ce but, nous avons déterminé les constantes physiques des cétones suivantes : tétraméthylcy-

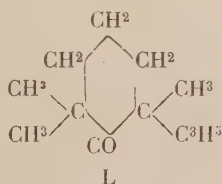
⁽¹⁾ MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 419, 163 (1920), voir page 37, note 1.

⁽²⁾ A. HALLER, *C. R.*, 156, 1199 (1913), 157, 179, 737 (1913).

clohexanone, triméthylallylcyclohexanone, diméthylallylcyclohexanone, méthyltriallylcyclohexanone, tétrallylcyclohexanone. Les deuxième et troisième termes de cette série ont dû être préparés spécialement. Nous décrirons leurs préparations dans un premier paragraphe et comparerons ensuite les résultats spectrochimiques.

§ 1. — PRÉPARATION DE DEUX NOUVELLES ALLYLCYCLOHEXANONES

1° *Préparation de la triméthylallylcyclohexanone.* — Nous avons obtenu cette cétone par allylation de la triméthylcyclohexanone. Pour préparer cette dernière nous sommes parti de 300 g. d' α -méthylcyclohexanone que nous avons traitée par l'amidure de sodium et l'iodure de méthyle ⁽¹⁾ et avons obtenu ainsi 102 g. de la cétone cherchée passant à 177-180°. Cette substance a été allylée par la même méthode au moyen de l'iodure d'allyle (le bromure n'a pas réagi). Le fractionnement du produit brut, effectué sous 16 mm. a permis d'isoler 13 g. de la cétone cherchée bouillant à 106-107°.



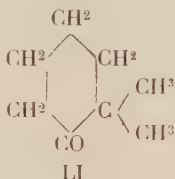
Analyse mat. ($\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}$) 0,1859 tr. H^2O 0,1880 H 0/0 11,24 (th. 11,11) CO^2 0,5458 C 0/0 80,07 (th. 80,00).

Cette cétone, préparée en 1914, a été retrouvée intacte en 1920.

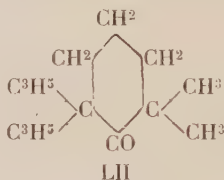
2° *Préparation de la diméthylallylcyclohexanone.* — Nous avons préparé cette cétone en diallylant la diméthylcyclohexanone obtenue par méthylation de l' α -méthylcyclo-

⁽¹⁾ A. HALLER, *C. R.*, 157, 179 (1913).

hexanone. Cette préparation est trop connue pour que nous insistions à son sujet. Nous rappellerons seulement que la diméthylcyclohexanone ainsi obtenue correspond à la for-



mule LI (1). Par suite la diméthylallylcyclohexanone ainsi engendrée est représentée par la formule LII. 50 g. de cétone



ont été allylés au sein de l'éther par l'iodure d'allyle et ont donné un mélange de dérivés mono- et diallylés. Une nouvelle allylation a fourni 55 g. du corps cherché bouillant à 128° (corr.) sous 18 mm.

Analyse mat. 0,2139 (C¹⁴H²²O) tr. H²O 0,2090 H 0/o 10,85 (th. 10,68) CO² 0,6395 C 0/o 81,53 (th. 81,55).

C'est un liquide mobile, incolore, présentant une odeur assez agréable rappelant celle de la pulégone, qui s'est parfaitement conservé dans la période 1914-1920.

§ II. — RÉSULTATS SPECTROCHIMIQUES

Ces deux cétones présentent les constantes suivantes :

1° *αα*-diméthyl-*αα'*-méthylallylcyclohexanone :

$$d \frac{24,3}{4} = 0,9055$$

(1) A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 170, 700 (1920).

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,3}$	1,46091	1,46362	1,47028	»
R. M. trouvée . .	54,61	54,88	55,56	0,95
R. M. calc. pour 1 $\overline{\text{F}}$	54,68	54,96	55,63	0,95
E. M.	— 0,07	— 0,08	— 0,07	0,00

2⁰ $\alpha\alpha$ -Diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -diallylcyclohexanone :

$$d \frac{23,3}{4} = 0,9187 \quad \text{d'où :} \quad d \frac{24,2}{4} = 0,9179$$

	α	D	β	$\beta-\alpha$
$n_{24,2}$	1,47403	1,47693	1,48434	»
R. M. trouvée . .	63,14	63,47	64,31	1,17
R. M. calc. pour 2 $\overline{\text{F}}$	63,38	63,37	64,56	1,18
E. M.	— 0,24	— 0,26	— 0,25	— 0,01

La variation des constantes par substitution progressive des groupes méthyle par des groupes allyle est alors la suivante :

Cyclohexanone	$d \frac{24,0}{4}$	n_D^{24}	Dif.	
			$\overline{\text{EM}_D}$	$\overline{\text{E}\Sigma_D}$
$\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -diméthyl- (1) .	0,8885	1,44456		
$\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -méthylallyl . .	0,9058	1,46375		
$\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl-	0,9181	1,47702		
$\alpha\alpha$ -méthylallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl- . . .	0,9311	1,49128		
$\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl	0,9452	1,50180		
Cyclohexanone	R. M. tr.	R. M. th.	Dif.	
$\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -diméthyl- (1) .	46,16	46,19	— 0,03	— 0,02
$\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -méthylallyl . .	54,88	54,96	— 0,08	— 0,04
$\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl	63,47	63,73	— 0,26	— 0,13
$\alpha\alpha$ -méthylallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl- . . .	72,26	72,50	— 0,24	— 0,10
$\alpha\alpha$ -diallyl- $\alpha'\alpha'$ -diallyl-	80,62	81,27	— 0,65	— 0,25

Les résultats obtenus montrent de nouveau l'influence de la création d'un groupe double diallylé sur la valeur de la réfraction moléculaire. Il faut remarquer encore que l' $\alpha\alpha$ -

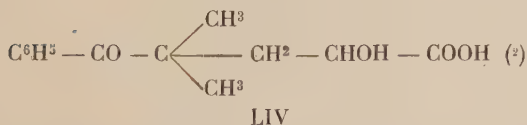
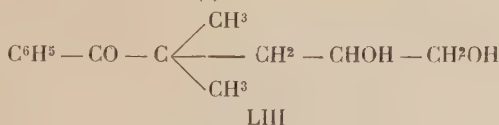
(1) Sur un échantillon de 165 g.

diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -méthylallylcyclohexanone offre sensiblement le même décrement que l' $\alpha\alpha$ -méthylallylcyclohexanone ($-0,03$) et l' $\alpha\alpha$ -diméthyl- $\alpha'\alpha'$ -diallylcyclohexanone que l' $\alpha\alpha$ -diallylcyclohexanone ($-0,22$), ce qui vient à l'appui de cette idée que les groupes doubles méthylés n'ont aucune influence sur la valeur de la réfraction moléculaire.

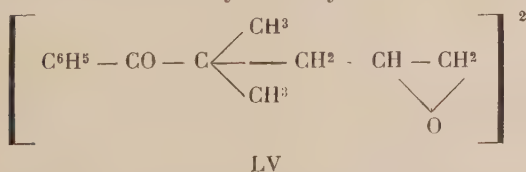
CINQUIÈME PARTIE

Oxydation du groupe allyle

A la suite de ses recherches sur les trialkoylacétophénones, M. Haller ⁽¹⁾ a été amené à étudier l'oxydation de la chaîne allylique de l'allyldiméthylacétophénone. L'oxydation permanganique en présence de potasse a fourni comme produit neutre le glycol correspondant (LIII), et comme produit acide, l'acide de formule LIV ⁽²⁾ :



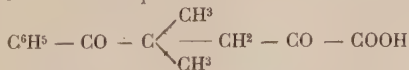
La déshydratation du glycol par l'isocyanate de phényle a engendré le dimère de l'oxyde d'éthylène :



produit qui a été obtenu d'autre part ⁽³⁾ par polymérisation

⁽¹⁾ A. HALLER et E. BAUER, *C. R.*, 158, 825 (1914).

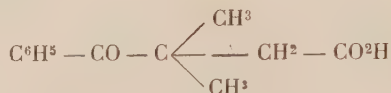
⁽²⁾ A. HALLER et J. MEYERINGH, *C. R.*, 158, 1957 (1914). D'une communication particulière de M. HALLER il résulte que l'acide pourrait être également l'acide cétonique de formule :



⁽³⁾ A. HALLER et Mme RAMART, *C. R.*, 158, 1302 (1914),

du monomère préparé par lui-même par synthèse directe à partir de la diméthylacétophénone sodée et de l'épib. omhydrine.

L'oxydation chromique ⁽¹⁾ en milieu acétique a conduit à l'acide de formule LVI dont la synthèse a été ensuite réalisée par action de la diméthylacétophénone sodée sur l'iodacétate d'éthyle.



Nous avons essayé de reproduire ces expériences avec l' $\alpha\alpha$ -méthylallylcyclohexanone et allons décrire les résultats que nous avons obtenus pour chacune de ces oxydations.

CHAPITRE PREMIER

OXYDATION PERMANGANIQUE DE L' $\alpha\alpha$ -MÉTHYLALLYLCYCLOHEXANONE

L'oxydation permanganique a été effectuée dans les conditions indiquées par MM. Haller et Meyeringh c'est-à-dire au moyen d'une solution de permanganate à 3 o/o tout d'abord en présence de potasse caustique. Nous avons ainsi réalisé deux opérations comportant chacune deux essais mettant respectivement en œuvre 15 g. de matière, soit au total 60 g. La première a permis de fixer le mode opératoire, aussi ne décrirons-nous que la seconde. Ces deux opérations ne nous ayant pas fourni une quantité suffisante de tous les produits engendrés, nous avons été contraint de faire une troisième opération portant sur 8 essais de 15 g. Pour une cause fortuite nous avons été obligé d'opérer en présence de *soude* à la *chayx* au lieu de *potasse* à l'*alcool*. Le résultat de cette substitution a été tout à fait inattendu ; le produit principal

⁽¹⁾ A. HALLER et Mme RAMART, *C. R.*, 159, 143 (1914).

de la réaction n'a pas été le même que dans les deux premières opérations. Nous décrirons donc séparément cette troisième expérience.

§ 1. — PREMIÈRE ET DEUXIÈME OPÉRATIONS

Chaque portion de 15 g. de cétone a été traitée par 21 g. de permanganate dissous dans 690 g. d'eau contenant 7 g. de potasse. En agitant continuellement, la solution permanganique a été ajoutée peu à peu en attendant, avant toute nouvelle addition que, par agitation, la solution se soit totalement décolorée. Le traitement ultérieur a été conduit de la façon suivante : une petite quantité de cétone inaltérée nageant à la surface de la solution aqueuse a été éliminée en faisant couler de l'éther sur la solution aqueuse et en séparant la solution éthérée ; puis une série d'épuisements a été entreprise, les matières ainsi enlevées à chaque épuisement étant recueillies séparément. Cet épuisement fractionné a permis d'isoler des portions de tête extrêmement visqueuses et des portions de queue qui ont cristallisé. Lorsque l'éther n'a plus enlevé de produits neutres, nous avons acidifié par l'acide sulfurique à 20 o/o et, par de nouveaux épuisements à l'éther, avons extrait une petite quantité de produits acides.

Examen des produits neutres. — Il nous a fallu faire 12 séries d'épuisements à l'éther à chaque essai pour enlever tous les produits neutres contenus dans la solution aqueuse. Le tableau suivant résume ce travail préliminaire (v. page 86) :

Chaque essai a donc fourni de 13 g. à 14 g. de produits neutres. [Le deuxième essai de la première opération nous avait également donné une quantité du même ordre (13,2)]. Les extraits correspondants des deux essais ont été joints.

¹⁰ Les épuisements nos 2, 3, 4 et 5, n'ayant pas donné de cristaux, même au bout de 20 jours après de fréquents frottements avec un agitateur en verre, ont été joints et leur

N° des séries d'épuisement	Quantité d'éther employée	Quantité de matière extraite 1 ^{er} ess. 2 ^e ess.		Caractères de la matière extraite
1	200cc.	1,1 g.	0,5 g.	Liquide assez fluide, odeur de la cétone (cétone se trouvant à la surface).
2	300	3,5	3,3	Liquide assez fluide, odeur faible.
3	300	1,9	1,7	Liquide assez visqueux, sans odeur.
4	300	1,7	1,9	Liquide très visqueux, inodore.
5	500	1,7	2,6	Liquide extrêmement visqueux, inodore.
6	500	0,9	0,9	Liquide extrêmement visqueux, inodore, traces de cristaux.
7	750	1,0	0,9	Liquide extrêmement visqueux, inodore, traces de cristaux.
8	750	0,9	0,7	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
9	750	0,4	0,5	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
10	750	0,5	0,4	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
11	1.000	0,2	0,1	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
12	1.000	0,1	traces	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
Total		13,9	13,5	

ensemble a été soumis à une distillation fractionnée sous 25 mm. ce qui a donné :

90-115° (surtout 103-105°)	3 g.
115-160°	4 g.
160-180° (surtout 170-175°)	6 g.
Résidu	2 g.

a) La portion 90-115° est fluide et a le point d'ébullition et l'odeur de l' α -méthylallylcyclohexanone. La quantité de cétone inaltérée s'élève donc à environ 3 + 1,6 soit environ 4.5 g. pour 30 g. de cétone (Dans la première opération nous en avons retrouvé 5).

b) La portion 115-160° a été refractionnée sous 33 mm. :

110-130°	0,5 g.
130-145° (surtout 135-140°)	1 g.
au-dessus de 145° (produit très visqueux)	2 g.

La fraction 130-145° a une odeur forte, camphrée, rappelant aussi l'odeur de moisi. Dans cette deuxième opération il n'a pas été possible de saisir de palier de distillation. Dans la première au contraire nous avons pu isoler 1 g. 5 d'un produit d'odeur forte, identique à la précédente, bouillant à 128-131° sous 30 mm. que nous examinerons plus loin sous l'appellation « produit A ».

La portion de point d'ébullition supérieure à 145° a pu à son tour être divisée en deux fractions :

145-160°	0,5 g.
et 160-180°	1,5 g. (P)

c) La fraction 160-180°, bouillant d'ailleurs presque uniquement à 170-175°, est constituée par un produit extrêmement visqueux qu'il faut chauffer pour le faire écouler du ballon de condensation. Abandonné à lui-même il se transforme en une résine blanche, se cassant en morceaux comme la colophane, onctueuse au toucher. Ce produit, sensiblement inodore, sera examiné sous le nom « produit B ».

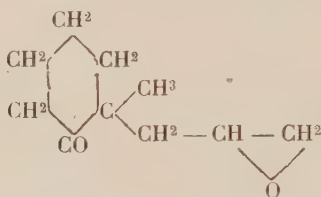
2° D'un essai à l'autre les portions 6 à 12 se présentent de façons différentes, après plusieurs jours. Au bout de 8 jours d'abandon à cristallisation, avec frottements fréquents au moyen d'un agitateur en verre ou d'une pointe de canif, les différentes portions sont, ou bien partiellement, ou bien totalement, prises en masse. Les fractions des deux essais ont été réunies et étalées sur des assiettes poreuses. Nous avons ainsi obtenu 2 g. de cristaux bruts qui seront examinés plus loin sous la désignation « produit C ».

1° *Examen du produit A.* — L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

	I	II
Mat.	0,1816	0,1816
H ² O.	0,1543	0,1573
CO ²	0,4726	0,4716

	Trouvé		Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ²
	I	II	
H o/o. . . .	9,44	9,62	9,52
C o/o. . . .	70,97	70,80	71,42

La formule brute C¹⁰H¹⁶O² est celle de l'oxyde d'éthylène de formule LVIII. Nous avons essayé de polymériser ce produit. A cet effet nous avons pris 0,5 g. de matière et l'avons mis en contact avec une très petite quantité d'acide acétique cris-



LVIII

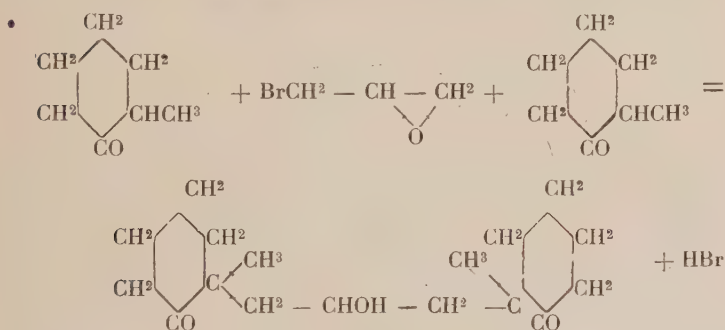
tallisable. Au bout de 15 à 20 jours, le produit tout d'abord très fluide, avait acquis une extrême viscosité sans toutefois prendre l'aspect de colophane de la substance B. Nous avons alors essayé de réaliser la synthèse de ce corps en faisant agir l'épibromhydrine sur l' α -méthylcyclohexanone sodée.

Dans un premier essai portant sur 25 g. de cétone en opérant au sein de l'éther et en faisant bouillir après l'introduction de l'épibromhydrine (31 g.), nous avons obtenu 36 g. de matière dont 14 d'un liquide fluide bouillant entre 60 et 100° sous 31 mm et 12 d'un produit épais passant au-dessus de 270° sous 16 mm., le reste formant une série de fractions visqueuses sans point d'ébullition défini.

En comptant 2 g. de résine recueillie d'autre part, il manquait 17,5 g. de matière. En examinant la portion aqueuse que l'on obtient après toute réaction à l'amidure, en l'amenant à 350 cc. et en dosant le brome sur une prise d'essai de 5 cc., nous avons trouvé que ces eaux contenaient 14,9 g. de brome. Si l'on tient compte de ce fait que l'erreur d'expérience se trouve ainsi multipliée par 70, on peut dire que la

presque totalité du brome de l'épibromhydrine est dans les eaux.

Craignant que le fait d'avoir effectué la condensation à la température d'ébullition de l'éther ne soit la cause de la production des corps visqueux obtenus, nous avons fait un nouvel essai de synthèse sur 20 g. de cétone en opérant entièrement à froid. Le résultat a été le même que dans la première opération. De ces deux expériences il résulte que la quantité presque théorique de bromure de sodium s'est formée, que la moitié environ de l' α -méthylcyclohexanone est récupérée et qu'on ne retrouve pas d'épibromhydrine. La disparition d'une partie de la cétone a fait penser que l'épibromhydrine avait pu en partie réagir par ses deux fonctions d'après l'équation :



Pour discerner cette réaction nous avons recherché le groupe CHOH dans la portion bouillant au-dessus de 200°. Une première tentative de benzylation par la méthode de Schotten ne nous a pas donné de résultat ; une deuxième par la méthode à la pyridine ne nous a également rien donné. Devant ce double insuccès nous avons cherché à obtenir un produit défini en faisant une oxime. Nous n'avons encore obtenu qu'un produit visqueux. La recherche du brome dans la fraction de point d'ébullition supérieur à 200° nous a montré qu'elle n'en contenait qu'une très faible quantité. Nous avons alors abandonné la question.

2° *Examen du produit B.* — Nous avons analysé d'une part un échantillon provenant de la première opération (I) et un échantillon obtenu dans la deuxième (II). Les résultats ont été les suivants :

	I	II
Mat	0,1591	0,1698
H ² O	0,1347	0,1480
CO ²	0,4183	0,4413
	Trouvé	
	I	II
H o/o	9,41	9,68
C o/o	71,69	70,87
		Th. pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ²
		9,52
		71,42

Le produit B correspond donc à la même formule¹ que le produit A. Son aspect résineux montre que ce corps B doit être un produit de polymérisation. Nous avons par suite déterminé son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène⁽¹⁾.

1° *Détermination du poids moléculaire des échantillons provenant de la première (I) et de la seconde opération (II).*

	Benzène	Mat.	Point de congélation		Δt	M
			du benzène	de la solution		
I	34,11	0,5544	5,78 ⁽²⁾	5,61	0,17	478 $\pm$ 28
II	31,42	0,2128	5,80 ⁽³⁾	5,72	0,08	423 $\pm$ 54
		0,8128		5,55	0,25	517 $\pm$ 21
		1,4088		5,40	0,40	560 $\pm$ 14

Les poids moléculaires des différents polymères sont les suivants :

	n = 1	2	3	4	5
M(C ¹⁰ H ¹⁶ O ²) _n . . .	168	336	504	672	840

(1) Le benzène utilisé était un benzène déthiophéné au chlorure d'aluminium puis soumis à une distillation fractionnée et à une série de congélations. Comparé au benzène simplement déthiophéné il a donné au thermomètre de BECKMANN une différence de point de congélation de 4,870 à 4,665, soit 0,205°.

(2) Expérience faite avec un thermomètre de BAUDIN au 1/50°.

(3) Expériences faites avec un thermomètre de BECKMANN.

Les nombres obtenus se rapprochaient donc de celui d'un trimère. Or quelques jours après, une nouvelle expérience a été faite avec l'échantillon II qui a donné des nombres correspondant à une tétramérisation (1).

Benzène	Mat.	Point de congélation		Δt	M
		du benzène	de la solution		
28,73 g.	1,0022	2,165	1,900	0,205	658 $\pm$ 13

Après tous les essais précédents la résine mise en œuvre a été récupérée ; les échantillons ont été mélangés, à l'ensemble a été ajouté le produit P (page 87) et le tout a été redistillé sous 31 mm. en recueillant à part la portion 185-195° (le tout a passé de 180 à 200°). Une nouvelle détermination du poids moléculaire a donné les résultats suivants (2) :

Benzène	Mat.	Point de congélation		Δt	M
		du benzène	de la solution		
34,08 g.	1,4603	4,870	4,620	0,25	856 $\pm$ 17

Le poids moléculaire était donc devenu celui d'un pentamère. Si l'on cherche à grouper ces résultats en les classant par ordre de concentration croissante on voit qu'il n'existe aucune relation entre eux et la concentration.

Concentration (en grammes de matière par litre de benzène)	Poids moléculaire
14,64	478 $\pm$ 28
23,24	517 $\pm$ 21
31,37	658 $\pm$ 13
38,55	856 $\pm$ 17
40,29	560 $\pm$ 14

(1) Cette expérience a été faite par Mme RAMART à laquelle nous tenons à exprimer tous nos remerciements. Les mesures ont été faites avec un thermomètre de BECKMANN et du benzène simplement déthio-phéné.

(2) Expérience faite avec un thermomètre de BECKMANN et du benzène purifié.

Quoi qu'il en soit le produit B est un produit de polymérisation d'indice assez élevé de l'oxyde d'éthylène dont le produit A semble être la forme monomère.

3^o *Examen du produit C.* — Le produit brut mis à cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole a donné environ 0,7 g. de cristaux fondant à 99,5-100^o (corr.). Leur analyse a montré qu'ils constituent le glycol normal d'oxydation permanganique.

	I	II
Mat	0,1536	0,1656
H ² O	0,1279	0,1456
CO ²	0,3631	0,3932
	Trouvé	
	I	II
	—	—
H o/o	9,32	9,76
C o/o	64,46	64,75
		Th. pour C ² H ⁴ O ³
		—
		9,68
		64,52

Ce corps, peu soluble dans l'éther, est à peine soluble dans le benzène. Faute de substance le dérivé benzoylé n'a pu être fait sur cette portion de matière.

B. *Examen des produits acides.* — La deuxième opération nous a fourni 5,5 g. de produits acides se présentant sous la forme d'un liquide d'une viscosité extrême assez coloré en brun. Ne pouvant purifier cet acide ni par distillation ni par cristallisation, nous n'avons pu l'analyser directement. Cependant dans une opération que nous décrirons plus loin nous avons récupéré une partie de l'acide mis en réaction et l'avons obtenu sous la forme d'un liquide extrêmement visqueux faiblement coloré en jaune. Nous nous sommes alors risqué à en faire l'analyse :

	I	II
Mat	0,2025	0,2044
H ² O	0,1410	0,1416
CO ²	0,4514	0,4549

	Trouvé		Th. pour	
	I	II	acide LIX	acide LX
H o/o. . .	7,74	7,69	8,00	7,07
C o/o. . .	60,79	60,70	60,00	60,61

Nous avons alors essayé de faire des sels pour vérifier ces résultats. Le sel d'argent s'étant altéré immédiatement n'a pas été utilisé et nous avons fait le sel de baryum :

Analyse

Matière 0,3411 g.

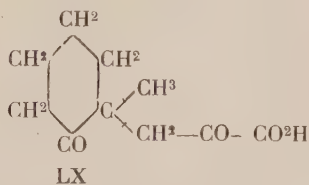
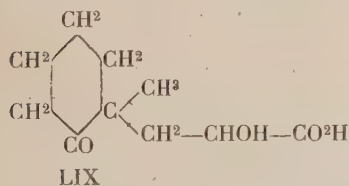
Dosage de l'eau de cristallisation

Perte à 140° au bout de 9 heures. 0,0101 g.

Dosage du baryum

Sulfate de baryum 0,1446 g.

	Trouvé	Théorie	
		pour sel de la forme lactique l aq. LIX	pour sel de la forme pyruvique l aq. LX
Eau de cristallisation o/o. .	2,96	3,25	3,28
Ba o/o	24,9	24,8	24,95



L'analyse de l'acide libre et celle de son sel de baryum montrent donc que l'acide engendré est soit du type lactique soit du type pyruvique, mais ces deux acides possibles ont des compositions trop voisines pour que des analyses donnent des indications précises sur la constitution exacte de l'acide obtenu. Seule une réaction chimique pouvait donner quelque éclaircissement. On sait par les travaux de M. Lam-

bling ⁽¹⁾ que les acides du type lactique, traités par l'isocyanate de phényle, peuvent engendrer : 1^o une phényluréthane acide ; 2^o un anilide alcool ; 3^o une phényluréthane-anilide qui se transforme en lactame. Un acide du type pyruvique ne doit pouvoir donner qu'un anilide. En traitant l'acide obtenu par l'isocyanate de phényle et en étudiant les produits de la réaction, nous devons pouvoir fixer sa constitution. L'essai réalisé sur une petite quantité (3 g.) nous a permis de récupérer la majeure partie de l'acide mis en œuvre. L'acide ne contenait pas d'azote et a été isolé sous la forme d'un liquide jaune clair dont l'analyse a été donnée précédemment. Nous n'avons pas isolé de lactame mais dans la portion correspondant à un anilide, une petite quantité de cristaux fondant à 142-144°. Cette opération n'ayant pas réussi comme nous l'aurions voulu, nous avons été obligé de préparer une nouvelle quantité de produit et par suite de réaliser une troisième opération.

§ 2. — TROISIÈME OPÉRATION

Cette troisième opération a comporté 8 essais de 15 g. L'oxydation a été conduite de la même manière que lors des deux précédentes opérations mais les 7 g. de potasse à l'alcool ont été remplacés par la quantité correspondante de soude à la chaux. Nous étions loin de penser que pareille substitution pourrait avoir une influence quelconque sur la marche de la réaction, aussi les produits d'oxydation ont-ils été extraits par la méthode élaborée précédemment. Chaque essai de 15 g. a donc été soumis à 12 épuisements à l'éther avec des quantités croissantes de ce solvant, la progression étant celle indiquée plus haut, la cétone inaltérée étant recueillie séparément et les épuisements 2 à 5 et 6 à 12 inclus

(1) LAMBLING, *Bull. Soc. Chim.*, III, 27, 441 (1902).

étant respectivement recueillis ensemble, l'expérience précédente ayant montré que l'on n'obtenait pas de cristaux avant le sixième épuisement même après amorçage. Lorsque tous les produits neutres eurent été enlevés nous avons acidifié, épuisé à l'éther et extrait ainsi une certaine quantité d'acide.

Cétone inaltérée. — La solution éthérée de la cétone inaltérée a été jointe à l'extrait éthéré du bioxyde de manganèse. Après dessiccation sur du sulfate de soude et distillation de l'éther, le résidu a été fractionné sous 17 mm. ce qui a donné :

90-110°.	. . .	9 g.	110-160°.	. . .	1 g.
----------	-------	------	-----------	-------	------

La première portion passe sensiblement à 98-102°, point d'ébullition de la cétone initiale dont elle présente d'ailleurs l'odeur. Les dernières gouttes de la deuxième fraction sont assez visqueuses, mais ne prennent pas l'aspect résineux du polymère obtenu dans les premières expériences.

Produits neutres des épuisements 2 à 5. — Les 120 g. de cétone soumis à l'oxydation ont donné dans ces fractions 62 g. de matière. Leur ensemble a été repris à l'éther et séché sur du sulfate de soude puis l'éther a été chassé et le résidu fractionné sous 21 mm. Nous avons ainsi obtenu les portions suivantes :

80-120° (surtout 100-108°).	. . .	6 g.
120-185		2
185-188		34
188-198		8
198-260		2
260-280		4
au-dessus de 280.		1

La portion 185-188° sera examinée plus loin sous le nom de « produit E » et la portion 260-280° sous l'appellation « produit F ».

Produits neutres des épuisements 6 à 12. — Ces produits neutres représentent 35 g. de matière visqueuse présentant des phénomènes de cristallisation. Ne pouvant isoler les cris-

taux au moyen d'une assiette poreuse nous nous sommes résigné à refaire un fractionnement par épuisements progressifs. Ces 35 g. ont été dissous dans 600 cc d'eau contenant 12 g. de soude pour nous replacer dans les mêmes conditions de solubilité. Nous avons fait ainsi 15 épuisements successifs :

Épui- sement N ^o	Quantité d'éther employée	Quantité de matière extraite	Tendance à la cristallisation	Aspect du produit
1	150 cc.	6 g.	tendance après amorçage	très onctueux
2	150	4	se prend péniblement après amorçage	onctueux
3	150	3	se prend lentement après amorçage	assez onctueux
4	150	3	se prend lentement après amorçage	peu onctueux
5	300	4	se prend après amorçage	assez sec
6	300	4	se prend rapidement	sensiblement sec
7	500	2	id.	sec
8	500	1	id.	id.
9	500	1	id.	id.
10	800	1	id.	id.
11	800	0,6	id.	id.
12	800	0,3	id.	id.
13	800	0,3	id.	id.
14	1.000	0,2	id.	id.
15	1.000	0,1	id.	id.

Les portions 1 à 3 ont été mises sur une assiette poreuse, les portions 4 à 6 sur une autre assiette poreuse, les portions 7 à 15 ont été directement mises à cristalliser. Nous avons ainsi obtenu :

	Portions 1 à 3	Portions 4 à 6	Portions 7 à 15
Brut.	13 g.	11 g.	7 g.
Cristaux bruts après essorage sur assiette poreuse	5	5,5	»

	Portions 1 à 3	Portions 4 à 6	Portions 7 à 15
Cristaux sensiblement purs après cristallisation dans l'éther. . . .	0,6	0,6	2,7
Cristaux moins propres	1,5	1,8	1,0

Finalement nous avons obtenu 2 g. de cristaux purs fondant à 98-99° (corr.) et 2 g. sensiblement purs fondant à 98-98,5. Ces cristaux vont être étudiés sous le nom de « produit D ».

1° *Etude du produit D.* — *Analyse mat.* (C¹⁰H¹⁸O³) 0,1977 trouvé H²O 0,1740 H 0/0 9,78 (th. 9,68) CO² 0,4686 C 0/0 64,63 (th. 64,52).

Mélangé à du glycol provenant de l'oxydation potassique ce corps a donné les points de fusion suivants :

Mélange des deux produits pulvérisés. . . .	98°
Après fusion de ce mélange	97,5

C'est donc le même corps. Nous en avons alors fait le dérivé benzoylé dans la pyridine sur 2 g. en prenant 2 molécules de chlorure de benzoyle. Après cristallisation dans l'éther le dérivé benzoylé a fondu à 140-141° (corr.).

Analyse mat. (C¹⁷H²²O⁴) 0,1795 trouvé H²O 0,1222 H 0/0 7,56 (th. 7,58) CO² 0,4632 C 0/0 70,37 (th. 70,34).

Il s'est donc formé un dérivé monobenzoylé soit par la fonction alcoolique secondaire soit par la fonction alcoolique primaire. Le rendement en benzoate pur est mauvais, une petite quantité de glycol ayant subsisté.

2° *Etude du produit E.* — Ce produit, qui se présente sous la forme d'un liquide très visqueux, a été tout d'abord soumis à l'analyse :

	Matière	H ² O	CO ²
I (1). . . .	0,1987	0,1740	0,4729

(1) Analyse faite dans un tube de verre.

	Matière	H ² O	CO ²	
II (1). . .	0,2017	0,1835	0,4850	
III (1). . .	0,2133	0,1894	0,5127	
IV (2). . .	0,2876	0,2517	0,6855	
Trouvé	I	II	III	IV
H o/o. .	9,73	10,10	9,86	9,72
C o/o. .	64,90	65,60	65,54	64,99
	Th. p. C ¹⁰ H ¹⁶ O ²	Th. p. C ¹⁰ H ¹⁸ O ³		
	9,50		9,68	
	71,40		64,52	

Le corps attendu, qui était un polymère d'oxyde d'éthylène, ne s'est donc pas formé, et il y a eu production d'un glycol contenant toutefois une petite quantité de cet oxyde d'éthylène dont le point d'ébullition sous la forme trimère n'est que de quelques degrés inférieur à celui du glycol. Nous avons par suite essayé de faire un dérivé benzoylé par la méthode à la pyridine et avons ainsi obtenu un produit visqueux qui, abandonné au froid pendant plusieurs jours dans le vide sulfurique, a déposé des cristaux qui au bout d'une semaine ne se sont plus développés. Les cristaux formés ont été étalés sur de la porcelaine poreuse et y ont été abandonnés au froid pendant plusieurs jours puis ont été mis à cristalliser dans de l'éther. On a ainsi obtenu des cristaux fondant à 141-142° (corr.). La purification a été particulièrement pénible et le rendement en cristaux propres a été très mauvais. On obtient surtout un produit très visqueux contenant le polymère d'oxyde d'éthylène qui souille le glycol et certainement du glycol inaltéré.

Analyse mat. (C¹⁷H²²O⁴) 0,1766 trouvé H²O 0,1210 H o/o 7,61 (th. 7,58) CO² 0,4563 C o/o 70,45 (th. 70,34).

(1) Analyse faite dans un tube de quartz qui servait pour la première fois après réparation.

(2) Cette analyse a été faite par Mme RAMART à laquelle nous exprimons nos meilleurs remerciements. Elle a été réalisée dans un tube de verre.

Un fait inattendu est que le point de fusion de ce benzoate est à 1 degré près celui du benzoate du glycol cristallisé. Le point de fusion mélangé a donné :

Par mélange des produits pulvérisés . . .	138-140°
Après fusion du mélange	140-141°

Les deux benzoates sont donc identiques et par suite le glycol liquide et le glycol cristallisé ne forment qu'un seul et même glycol. Le glycol liquide a été alors amorcé avec du glycol solide mais nous n'avons pas obtenu de cristallisation, même au bout de plusieurs semaines. Il semble que la cause de la non-cristallisation réside dans la présence d'une petite quantité d'impureté ; le fait de n'avoir pu faire entièrement cristalliser les fractions de tête provenant de l'épuisement des portions 6 à 12 (p. 96), même après amorçage, vient à l'appui de cette hypothèse.

Déshydratation du glycol. — Pour nous assurer d'une autre manière de la constitution du corps ainsi examiné, et aussi pour essayer de relier l'une à l'autre l'oxydation potassique et l'oxydation sodique, nous avons cherché à déshydrater le glycol et à le transformer en oxyde d'éthylène. A cet effet 8 g. de glycol ont été dissous dans 50 cc. d'éther, auquel on a ajouté ensuite un égal volume d'éther de pétrole de point d'ébullition 60-80° (le glycol est insoluble dans l'éther de pétrole), puis additionnés de 12 g. d'isocyanate de phényle (th. 10,3). On a fait bouillir pendant 12 heures, mais dès la deuxième heure on pouvait observer un abondant dépôt cristallin qui n'a ensuite augmenté que très peu. Le liquide a été alors séparé des cristaux puis abandonné à l'évaporation spontanée pour destruction de l'isocyanate en excès. Après disparition du solvant il est resté un mastic blanc d'une telle consistance qu'au bout de 3 jours, malgré de nombreuses agitations, l'odeur de l'isocyanate était encore plus que nette. Une addition d'eau tiède a éliminé cet excès.

L'eau a été écoulée et le mastic blanc a été repris par du benzène, l'oxyde attendu étant à peine soluble dans l'éther de pétrole. Un très fort dépôt cristallin de diphénylurée a subsisté; on l'a séparé par filtration et le benzène a été chassé jusqu'à réduction à un faible volume. Par refroidissement un nouveau dépôt de diphénylurée s'est formé et, après filtration de ce dernier, le reste du benzène a été chassé dans le vide. Il est alors resté un produit gommeux tenant en suspension une petite quantité de cristaux. Fractionné sous 22 mm. ce produit a donné les fractions :

160-200 (surtout 165-175) : 2 g. 200-270 : 4 g.

La portion 160-200 présente tous les caractères extérieurs du polymère d'oxyde d'éthylène obtenu dans l'oxydation en présence de potasse; elle contient une petite quantité de diphénylurée dont quelques cristaux sont visibles dans la masse résineuse très légèrement jaunâtre. La portion 200-270 sent fortement l'isocyanate de phényle. Abandonnée sur un bain-marie bouillant jusqu'à ce que l'odeur ait disparu, soit pendant une heure, elle s'est présentée alors, après refroidissement, sous la forme d'une masse résineuse jaune.

L'étude de la portion 160-200 a montré qu'elle représentait un trimère d'oxyde d'éthylène souillé d'un peu de diphénylurée.

Analyse mat. 0,1615 ($C^{10}H^{16}O^2$) trouvé H^2O 0,1297
H 0/o 8,92 (th. 9,50) CO^2 0,4263 C 0/o 71,98 (th. 71,40).

Poids moléculaire par cryoscopie dans du benzène déthio-phéné purifié par 4 congélations (thermomètre de Baudin au 1/50).

Mat.	Benzène	Point de congélation		Δt	M
		du benzène pur	de la solution		
0,6594	35,206	5°39	5°195	0,195	481 $\pm$ 26
Théorie pour trimère					504
Théorie pour diphénylurée					212

L'examen de la seconde portion a fait ressortir que les produits supérieurs ne sont pas constitués par des produits de polymérisation d'ordre plus élevé. La mesure du poids moléculaire a donné en effet le nombre 412. Cette fraction 200-270 a alors été refractionnée, ce qui a permis d'obtenir :

180-245 : 2 g. 245-260 : 1 g. résidu : 1 gr.

Analyse de la portion 245-260 mat. ($C^{10}H^{16}O^2$) 0,1549 trouvé H^2O 0,1052 H 0/o 7,54 (th. 9,50) CO^2 0,4058 C 0/o 71,44 (th. 71,40).

Poids moléculaire :

Mat.	Benzène	Point de congélation		Δt	M
		du benzène pur	de la solution		
0,7944	30,8825	5,39	5,03	0,36	357

De ces nombres il semble résulter que cette portion est un mélange de polymère, de diphenylurée et du corps F que nous allons étudier maintenant.

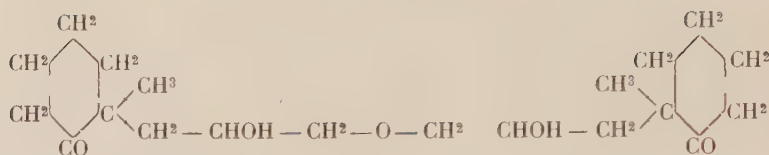
Etude du produit F. — Le produit F se présente sous la forme d'une substance filamenteuse. La valeur élevée du point d'ébullition a fait penser que ce corps devait représenter un produit contenant deux noyaux cyclohexaniques.

Analyse mat. ($C^{20}H^{34}O^5$) 0,2073 trouvé H^2O 0,1873 H 0/o 10,04 (th. 9,60) CO^2 0,5190 C 0/o 68,27 (th. 67,80).

Poids moléculaire :

Mat.	Benzène	Point de congélation		Δt	M
		du benzène pur	de la solution		
0,9455	31,1116	5,39	4,97	0,42	362 ± 7
Théorie pour $C^{20}H^{34}O^5$					354

Le corps F semble donc être le produit de formule LXI qui a pu se former lors de la distillation par action du glycol



LXI

sur le polymère d'oxyde d'éthylène par une réaction identique à celle de Wurtz (1).

Etude de l'acide. — Cette troisième opération nous a donné 20 g. d'un acide constitué par un liquide brunâtre extrêmement épais.

Nous avons cherché à déterminer la constitution de cet acide en le transformant en éther méthylique sous l'influence de l'acide chlorhydrique et en faisant la disemicarbazone de cet éther. 13 g. d'acide nous ont donné 10,5 g. d'éther et 2 g. d'acide ont été récupérés. Ce dernier se présentait alors sous la forme d'un liquide à peine brunâtre.

Analyse :

	I	II
Mat.	0,2352	0,2404
H ² O.	0,1670	0,1702
CO ²	0,5115	0,5239

	Trouvé		th. p. acide lact.	pyr.
	I	II		
H o/o . . .	7,88	7,86	8,00	7,07
C o/o . . .	59,30	59,43	60,00	60,61

La semicarbazone a été faite sur 3 g. d'éther brut mais nous n'avons obtenu qu'un liquide visqueux contenant de l'azote, qui n'a pas cristallisé.

N'ayant pas obtenu de disemicarbazone nous avons de nouveau essayé de démontrer la présence du groupe CHOH par l'isocyanate de phényle. Dans ce but les 7 autres gram-

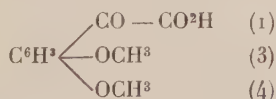
(1) WURTZ, *C. R.*, 49, 813 (1859).

mes d'acide ont été traités par 6 g. d'isocyanate de phényle en tube scellé pendant 20 heures au sein du toluène en chauffant au bain-marie bouillant. A l'ouverture du tube l'existence d'une poche de gaz sous pression a fait perdre la majeure partie de la matière. Dans ce qui a été récupéré nous n'avons retrouvé que de l'acide inaltéré et un peu de diphénylurée.

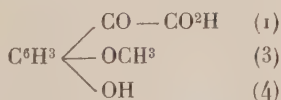
L'acide récupéré ayant une teinte faiblement brunâtre a été analysé.

Analyse mat. 0,1487 trouvé H²O 0,1037 H 0/o 7,75 CO² 0,3264 C 0/o 59,86.

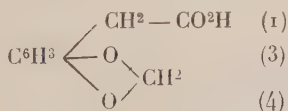
Il ne nous a donc pas été possible de déterminer la nature exacte de cet acide. *A priori* il devrait correspondre à une forme pyruvique car on sait que le lactate de calcium, traité en solution aqueuse par du permanganate à 4 0/o, donne du pyruvate de calcium ⁽¹⁾. D'autre part l'oxydation permanganique du méthyleugénol a conduit à l'acide vératroylcarbonique ⁽²⁾ :



celle de l'acéteugénol à l'acide vanilloylcarbonique ⁽³⁾ :



celle du safrol par contre à l'acide α -homopipéronylique ⁽⁴⁾



pour ne citer que les produits acides.

⁽¹⁾ BEILSTEIN et WIEGAND, *Ber.*, 17, 840 (1884).

⁽²⁾ TIEMANN et MATSMOTO, *Ber.*, 11, 142 (1878).

⁽³⁾ TIEMANN, *Ber.*, 24, 2877 (1891).

⁽⁴⁾ TIEMANN, *Ber.*, 24, 2879 (1891); WAGNER, *Ber.*, 24, 3488 (1891).

CHAPITRE II

OXYDATION CHROMIQUE DE L' $\alpha\alpha$ -ALLYLMÉTHYLCYCLOHEXANONE

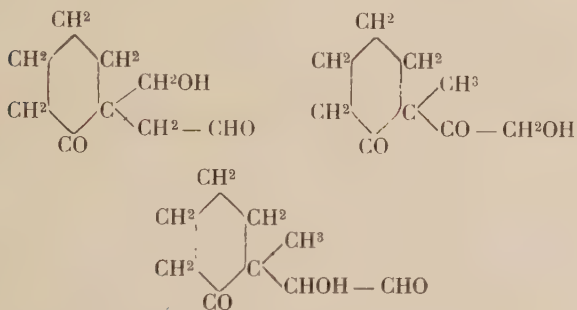
L'oxydation a été conduite par fractions de 15 g. en suivant le mode opératoire indiqué par M. Haller et M^{me} Ramart. La réaction n'a démarré qu'en chauffant au bain-marie et n'a pas pu être modérée (60-70°). Quatre opérations de 15 g. ont été effectuées ainsi que deux opérations de 12 g. chacune avec de la cétone de récupération.

§ 1. *Examen des produits neutres.* — Le fractionnement des produits neutres de chaque opération a permis d'isoler 6 g. de cétone inaltérée et un résidu pesant 1 g. La cétone a passé de 114 à 115° sous 31 mm. L'accumulation des résidus des 6 opérations a permis d'obtenir un produit cristallisé dans une portion passant de 205 à 210° sous 28 mm. Les cristaux dissous dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole fondaient à 75-77° mais le liquide fondu n'était complètement clair qu'à 90°. Le gramme de cristaux obtenu a été fractionné. La portion la plus importante et d'ailleurs la plus homogène, de 0 g. 5, a suinté à 74° et fondu à 77°, le liquide étant clair à 85°. Pour nous assurer que ce corps n'était pas riche en glycol obtenu dans l'oxydation permanganique, nous avons pris le point de fusion mélangé de ces cristaux et de cristaux de glycol. Le mélange a suinté à 59°, fondu à 74° et était clair à 79°.

Analyse mat. 0,1498 trouvé H²O 0,1090 H 0/o 8,08 CO² 0,3501 C 0/o 63,73. Les nombres trouvés correspondent assez bien à la formule C⁹H¹⁴O³ H 0/o 8,23 C 0/o 63,53.

Les cristaux se dissolvent dans l'eau et la solution aqueuse de carbonate de soude, mais sans effervescence. De plus ils ne réduisent pas le nitrate d'argent ammoniacal. Ils ne représentent donc ni l'une ni l'autre des trois molécules sui-

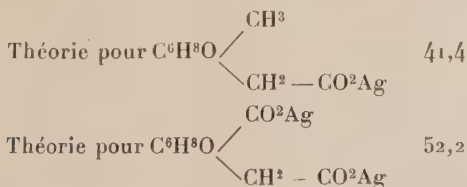
vantes qui correspondent à la formule $C^9H^{14}O^3$, formule de l'acide attendu.



A cause des rendements détestables avec lesquels ces cristaux sont obtenus, l'étude a été abandonnée.

§ 2. *Examen des produits acides.* — Chaque opération nous a fourni un résidu pesant 3 g. Il y a donc eu perte de matière ce que confirme le dégagement d'acide carbonique observé au cours de l'oxydation. Les acides ainsi obtenus se présentent sous la forme d'un produit très visqueux fortement coloré en brun, souillé d'un peu d'acide acétique. Pour cette raison nous avons fait le sel d'argent que nous avons obtenu très propre, à peine coloré.

Analyse mat. 0,1715 Ag 0/00,0889 trouvé Ag 0/0 52,1 0/0.



Il semble donc qu'il se soit fait un autre acide que l'acide attendu. Quoi qu'il en soit l'oxydation chromique de la cétone étudiée peut se résumer ainsi : une partie de la cétone échappe à l'oxydation (40 0/0), une autre partie est brûlée, une faible partie est oxydée en un acide qui ne semble pas

être du type acétique (20 o/o) et en une petite quantité d'un corps neutre cristallisé.

A cause de la grosse consommation de matière première qu'exige cette réaction l'étude n'a pas été poursuivie.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le présent travail peut se résumer en les conclusions suivantes :

1^{re} *Partie.* — 1° Il est possible de préparer, par sodation à l'amidure de sodium et allylation subséquente, toutes les α -allyl- ou méthylallylcyclohexanones dont on peut prévoir la formation à partir de la cyclohexanone et de ses trois homologues monométhylés.

2° L'allylation, tout en restant très aisée, est d'autant moins facile qu'elle est déjà plus avancée.

3° Au cours de chaque allylation il y a formation de deux corps au moins qu'on peut séparer par distillation fractionnée.

4° Les dérivés monoallylés (qui ont tous une odeur de menthe plus ou moins franche) s'obtiennent avec un rendement d'autant moins bon que le groupe méthyle est plus éloigné du groupe carbonyle. Le rendement est encore plus faible avec la cyclohexanone. Par contre la quantité de cétone initiale récupérée varie en ordre inverse, ce qui donne une mesure grossière du phénomène de diallylation au cours des monoallylations.

	Rendement en dérivé monoallylé pur	Cétone initiale récupérée
α -méthylcyclohexanone. . .	37 o/o	8 o/o
β -méthylcyclohexanone. . .	16 —	11 —
γ -méthylcyclohexanone. . .	16 —	12 —
cyclohexanone.	5 —	25 —

5° La réaction de condensation qui accompagne l'allylation est d'autant plus importante que le groupe méthyle est plus

éloigné du groupe carbonyle et est plus importante encore avec la cyclohexanone.

α -méthylcyclohexanone	2	0/0	γ -méthylcyclohexanone	16	0/0
β -méthylcyclohexanone	7,5	—	cyclohexanone	23	—

6° La faculté à donner une oxime disparaît à partir de la troisième substitution en α . Il convient d'ailleurs d'ajouter que les cétones allylées qui donnent une oxime l'engendrent plus difficilement lorsque la molécule comporte deux groupes alcoyle en α que lorsqu'elle n'en contient qu'un.

2° *Partie.* — 1° Les dialcoylcyclohexanones ainsi engendrées sont dans trois cas sur quatre principalement constituées par des cétones dissymétriques; ce sont ceux de l' $\alpha\alpha$ -méthylallylcyclohexanone, de l' $\alpha\alpha$ -diallylcyclohexanone et de la γ -méthyl- $\alpha\alpha$ -diallylcyclohexanone; les rendements en combinaison benzyldéniques sont tels (72,61 et 73 0/0 que l'on peut considérer ces cétones comme contenant seulement de petites quantités de composé symétrique s'il y en a. Par contre la β -méthyl- α -diallylcyclohexanone n'a donné une combinaison benzyldénique qu'avec le faible rendement de 21 0/0 sans que nous ayons pu démontrer chimiquement que le reste était constitué par l'isomère symétrique.

2° La formation des combinaisons benzyldéniques s'accompagne de la production d'une substance jaune qui est entraînée par distillation avec ces combinaisons et dont on ne peut les en séparer que lorsque ces combinaisons cristallisent. Le produit de condensation est alors obtenu sous la forme d'un solide blanc. Ceci explique que l'analyse des combinaisons benzyldéniques restées liquides ne soit pas absolument rigoureuse.

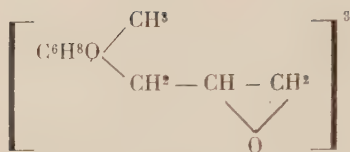
3° *Partie.* — La réduction de ces allylcétones par le sodium et l'alcool absolu nous a fourni les allylcyclohexanols correspondants tandis que l'hydrogénation catalytique en pré-

sence de nickel, à la pression atmosphérique et à la température de 60-65°, nous a conduit aux propylcyclohexanones, dont la réduction par le sodium et l'alcool nous a donné les cyclohexanols correspondants. Ces opérations nous ont en particulier fourni des isomères normaux de la menthone et du menthol inactifs. Les expériences effectuées ont fait ressortir la complexité du phénomène catalytique et quelques remarques ont pu être faites qui serviront de base à une étude ultérieure.

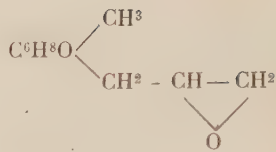
4^e Partie. — L'étude des relations entre la constitution des allyl- et propylcyclohexanones et cyclohexanols et leurs constantes physiques a fait aboutir à des règles en général en complet accord avec celles établies par M. v. Auwers pour les méthylcyclohexanones et cyclohexanols. En particulier cette étude milite en faveur de la théorie des groupes doubles de cet auteur, ce qui nous a permis, en nous appuyant sur des considérations spectrochimiques, de penser que la β -méthyl- α -diallylcyclohexanone pourrait bien être surtout constituée par une cétone symétrique, résultat qui serait conforme à celui fourni par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur cette cétone.

5^e Partie. — L'étude de l'oxydation permanganique de l' $\alpha\alpha$ -méthylallylcyclohexanone a montré que les produits d'oxydation formés ne sont pas les mêmes lorsqu'on opère en présence de potasse ou en présence de soude.

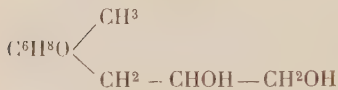
Dans le premier cas il y a surtout formation du trimère de l'oxyde d'éthylène de formule LVIII *bis* accompagné d'une très petite quantité d'un corps qui doit en être la forme monomère LVIII et d'une petite quantité du glycol de formule LXII avec production simultanée d'un acide qui peut répondre soit à la formule LIX soit à la formule LX.



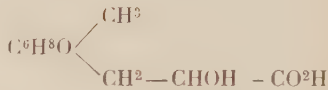
LVIII bis



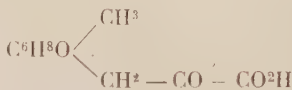
LVIII



LXII

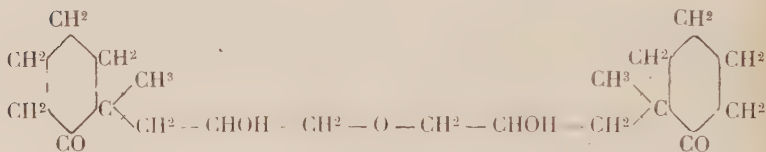


LIX



LX

Dans le second cas nous n'avons trouvé que le glycol de formule LXII accompagné d'une petite quantité d'un corps qui semble être le composé :



LXI

et du même acide que dans le premier cas. La déshydratation du glycol par l'isocyanate de phényle nous a donné une petite quantité du trimère précédemment obtenu et un mélange de ce trimère, de diphenylurée que nous n'avons pu éliminer complètement et probablement de l'éther-oxyde précédent.

L'étude de l'oxydation chromique de cette même cétone ne nous a fourni aucun produit défini ; 40 o/o de la cétone sont récupérés, 20 o/o sont transformés en diacides et 40 o/o sont brûlés. Nous n'avons obtenu qu'une trace d'un produit neutre cristallisé répondant à la formule $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^3$.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Pouvoirs réfringents moléculaires

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 avril 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 25 avril 1921.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

